AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université de Lorraine
Ecole doctorale Sciences et Ingénierie des Molécules, des Produits, des Procédés et de l'Energie
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Lorraine
Spécialité : **Génie des Procédés et Produits**

Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices

par

Zeinab CHOUR

Soutenue publiquement le 16 octobre 2018

Composition du jury :

M. André PAUSS	Professeur Sorbonne Universités - Université de Technologie de Compiègne	Rapporteur
M. Daniel MEYER	Directeur de Recherche ICSM UMR 5257 - CEA / Direction de thèses (ED SCB)	Rapporteur
M^{me} Marie-Odile SIMONNOT	Professeur Université de Lorraine (LRGP)	Examinatrice
M. Dominique HORBEZ	Solvay Operations R & D Initiative Leader / Docteur de l'INPL	Examinateur
M^{me} Laurence MUHR	Professeur Université de Lorraine (LRGP)	Directrice de thèse
M. Baptiste LAUBIE	Maître de Conférences Université de Lorraine (LRGP)	Co-directeur de thèse
M. Jean Louis MOREL	Professeur Université de Lorraine (LSE)	Invité

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274), 1 rue Grandville, BP 20451 54001 Nancy

Table des matières

Table des matières

Liste des figures ..... **vii**
Liste des tableaux ..... **xii**
Liste des abréviations ..... **xiv**
Introduction générale **3**
Chapitre 1: Etat de l'art **9**
I. Terres rares **9**
1 Introduction **9**
2 Propriétés physico-chimiques des TR **10**
2.1 Point de fusion 10
2.2 Point d'ébullition 11
2.3 Résistivité 12
2.4 Les terres rares en milieu aqueux 12
3 Les complexes de terres rares **13**
3.1 Complexes inorganiques 13
3.2 Complexes organiques 14
4 Application des terres rares **15**
5 Ressources et productions **16**
5.1 Ressources primaires 17
a) Bastnaésites 17
b) Monazites 18
c) Xénotimes 18
d) Argiles de TR 18
5.2 Ressources secondaires : recyclage des terres rares 19
II. Procédés hydrométallurgiques d'extraction des TR **20**
1 Extraction des TR à partir de ressources primaires **20**
1.1 Traitement acide 21
a) Calcination à l'acide (H_2SO_4) 21
b) Lixiviation à l'acide chlorhydrique 22
c) Lixiviation à l'acide nitrique 23
1.2 Traitements alcalins 24
a) Calcination alcaline (Na_2CO_3) 24
b) Décomposition alcaline (NaOH) 24
2 Extraction des TR à partir des ressources secondaires (recyclage des TR) **25**

2.1 Techniques de lixiviation 25
a) Aimants permanents 25
b) Batteries NiHM 25
2.2 Techniques de séparation 27
a) Extraction par solvant (SX) 27
b) Séparation par échange d'ions 28
2.3 Précipitation des TR 29
3 Procédé hydrométallurgique de valorisation des TR à partir des résidus de bauxite (boue rouge) 30
III. La phytoremédiation 33
1 Introduction 33
2 Phytoremédiation 33
a) Rhizofiltration 34
b) Phytostabilisation 34
c) Phytoextraction 35
d) Phytovolatilisation 35
e) Phytodégradation 35
3 Plantes hyperaccumulatrices 35
3.1 Définition 35
3.2 Types de plantes hyperaccumulatrices 36
a) Plante hyperaccumulatrice d'aluminium 36
b) Plantes hyperaccumulatrices de nickel 37
c) Plantes hyperaccumulatrices de terres rares 38
IV. Agromine 43
1 Introduction 43
2 Agromine du nickel 44
2.1 Extraction nickel à partir des cendres d'*A. murale* 44
2.2 Extraction du nickel à partir de la biomasse 46
a) Solutions de lixiviation de la biomasse étudiées 46
b) Séparation et purification du nickel 46
V. Conclusion du chapitre 1 47
Chapitre 2 : Caractérisation de *D. dichotoma* - Impact sur la stratégie et les voies d'extraction envisagées 53
1 Introduction 53
2 Matériels et méthodes 53

2.1 Échantillonnage et préparation des plantes 53
2.2 Incinération de la biomasse 53
2.3 Minéralisation et analyse de la biomasse et des cendres 54
a) Minéralisation des échantillons à analyser par ICP-AES 54
b) Analyse élémentaire par ICP-AES 56
c) Analyse thermogravimétrique de la biomasse (ATG) 58
2.4 Etude de la morphologie et des propriétés structurales de la biomasse broyée et des cendres 58
a) Granulométrie de la biomasse et des cendres 58
b) Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplé à une microscopie électronique par balayage 59
c) Diffraction des rayons X (DRX) 60
2.5 Analyse du carbone organique total (COT) 61
3 Résultats et discussion 62
3.1 Composition de *D. dichotoma* 62
a) Composition de la biomasse en terres rares 62
b) Composition de la biomasse en autres éléments 65
3.2 Distribution granulométrique de la biomasse broyée 67
3.3 Combustion de la biomasse 68
3.4 Digestion des cendres par fusion alcaline 71
4 Stratégie et voies d'extraction envisagées face à la composition de *D. dichotoma* 73
4.1 Extraction directement à partir de la biomasse 74
a) Utilisation des agents de complexation 74
b) Utilisation d'une résine échangeuse d'ion 75
4.2 Extraction par combustion 75
5 Conclusion du chapitre 2 75
Chapitre 3 : Récupération des terres rares par extraction et précipitations sélectives depuis la biomasse de *D. dichotoma* 79
1 Introduction 79
1.1 Choix des extractants 79
1.2 Choix des réactifs de précipitation sélective 81
1.3 Objectifs 81
2 Matériels et méthodes 81
2.1 Extraction des TR de la biomasse 81
2.2 Précipitation sélective des TR 82

a) Précipitation des TR en solution synthétique 82
b) Précipitation sélective des terres rares en solution contenant la matière organique de la biomasse 82
c) Modélisation des équilibres réactionnels 83
3 Résultats et discussion 84
3.1 Extraction des TR à partir de la biomasse 84
a) Extraction à l'eau 84
b) Extraction à l'acide 85
c) Extraction avec agents de complexation 86
d) Extraction à l'EDTA 87
e) Conclusion 87
3.2 Précipitation sélective des TR à partir d'une solution contenant de l'EDTA 88
a) Equilibres réactionnels mis en jeu 88
b) Validation de la simulation de spéciation des TR dans une solution d'EDTA et d'acide oxalique 89
c) Détermination des conditions optimales de précipitation sur des extraits réels 91
d) Précipitation sélective des terres rares en conditions réelles 92
e) Conclusion 95
3.3 Précipitation sélective des TR à partir des solutions de lixiviation acides 96
a) Précipitation des TR en solution H_2SO_4 96
b) Précipitation des TR en solution HNO_3 100
c) Conclusion 102
3.4 Calcination des précipités oxaliques et formation des oxydes de TR 102
a) Oxydes de TR provenant de l'extraction à l'EDTA 102
b) Oxydes de TR provenant de l'extraction à l'acide sulfurique 105
c) Conclusion 108
4 Conclusion du chapitre 3 108
Chapitre 4 : Extraction directe des TR à partir de la biomasse par un procédé de lixiviation intensifié par échange d'ions 113
1 Introduction 113
2 Matériel et méthodes 114
2.1 Extraction des TR à partir de la biomasse 114
2.2 Elution des éléments contenus dans la résine 115
3 Résultats et discussion 116
3.1 Lixiviation et extraction intensifiée par la résine 116

a) Choix de la méthode de mise en contact de la résine et de la biomasse 116
b) Influence de la présence de la résine dans la solution d'extraction 117
c) Cinétique d'adsorption des terres rares par la résine 118
d) Modélisation numérique de l'extraction des TR *via* la résine 119
e) Adsorption des autres éléments par la résine 130
3.2 Elution des TR 131
a) Influence du type d'acide pour l'élution 131
b) Elimination des impuretés (autres éléments) 132
c) Elution sélective des TR 134
d) Bilan global de répartition des éléments sur l'ensemble des étapes 134
4 Conclusion du chapitre 4 136
Chapitre 5 : Récupération des terres rares à partir des cendres de *D. dichotoma* 141
1 Introduction 141
2 Matériels et méthodes 142
2.1 Combustion de la biomasse 142
2.2 Lixiviation des cendres dans une solution NaOH 142
a) Effet de la température sur l'extraction des impuretés 142
b) Effet de la concentration de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés 143
2.3 Dissolution du résidu contenant les TR dans une solution d'HNO_3 143
2.4 Précipitation sélective des TR 143
2.5 Dissolution sélective du calcium présent dans le résidu 143
2.6 Précipitation des TR par augmentation du pH 144
2.7 Modélisation de la précipitation des éléments 144
2.8 Minéralisation et analyse des solides (cendre, résidu, précipité) et des lixiviats 144
3 Résultats et discussion 144
3.1 Combustion de la biomasse 144
3.2 Lixiviation des cendres dans une solution NaOH 145
a) Effet de la température de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés 145
b) Effet de la concentration de la solution de soude sur l'extraction des impuretés 150
3.3 Dissolution acide du résidu contenant les TR 152
3.4 Précipitation sélective des TR à partir de la solution acide 154
a) Analyse DRX du précipité oxalique 156
b) Analyse EDX/SEM du précipité oxalique 156
3.5 Dissolution sélective du calcium à partir du résidu des cendres 157
3.6 Précipitation des TR par augmentation du pH 159

4 Conclusion du chapitre 5 162

Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives 165

Références bibliographiques 171

Annexes 187

Annexe 1 : Pyrolyse de la biomasse 189

Annexe 2 : Constantes de stabilité thermodynamique des différentes formes de complexation des TR ajoutées à la base de données principale de CHESS 190

Annexe 3 : Article publié sur l'extraction des TR à partir de la biomasse par un procédé de lixiviation intensifié par échange d'ion 191

Annexe 4 : Programme Matlab pour la simulation de la configuration 2 198

Annexe 5 : Formules des oxalates utilisées pour les calculs 199

Liste des figures

Figure 1.1 : Les principaux minéraux de terres rares 17

Figure 1.2 : Procédé général de calcination acide et lixiviation des bastnaésites et monazites [47], [52] 22

Figure 1.3 : Procédé général de lixiviation HCl des bastnaésites [47] 23

Figure 1.4 : Schéma du procédé mis en œuvre pour la récupération du scandium à partir de résidus de bauxite par une méthode de lixiviation HNO_3 [43] 31

Figure 1.5 : Schéma illustrant les différentes catégories de la phytoremédiation : ● Polluant ; ▲ Agent stabilisateur 34

Figure 1.6 : Photo de *D. dichotoma* prise dans les zones minières de Jiangxi (Chine) 39

Figure 1.7 : Schéma représentant la chaine de transformation pour produire des métaux par l'agromine 43

Figure 1.8 : Procédé de production du sel ANSH à partir de cendres de *A.murale* [177] 45

Figure 2.1 : Appareils de minéralisation utilisés pour la digestion des échantillons : i) Micro-onde ; ii) Ultra-onde ; iii) Fusion alcaline 54

Figure 2.2 : Schéma du principe d'analyse élémentaire par ICP-AES [185] 56

Figure 2.3 : Principe d'analyse granulometrique par diffraction laser [186] 58

Figure 2.4 : Schéma d'un MEB équipé d'un détecteur EDS [187] 60

Figure 2.5 : Schéma du principe d'analyse DRX [188] 61

Figure 2.6 : Principe d'analyse du carbone organique total (TOC) 62

Figure 2.7 : Diagramme présentant la répartition (en masse) des TR et d'autres éléments dans la biomasse de *D. dichotoma* (lot 1) 67

Figure 2.8 : Distribution en taille des particules de *D. dichotoma* broyée 67

Figure 2.9: Image MEB de *D. dichotoma* (lot 1) 68

Figure 2.10 : ATG de *D. dichotoma*, pourcentage de perte en masse de la plante en fonction de la température (°C) (sous air) 69

Figure 2.11 : Effet de la combustion sur l'analyse des cendres en TR a) et autres éléments b) (concentration ramenée à la biomasse) ■ 900 °C ; ■ 550 °C ; ■ Plante 69

Figure 2.12 : Analyse DRX des cendres après combustion à 900 °C : a) *D. dichotoma* (hyperaccumulatrice de TR) ; b) *A. murale* (hyperaccumulatrice de Ni) 70

Figure 2.13 : Analyse EDX et MEB de la biomasse sèche montrant la teneur élevée de Si ... 71

Figure 2.14 : Voies d'extraction et de valorisation des TR envisagées 74

Figure 3.1 : Schématisation des équilibres mises en jeu lors de la lixiviation de la biomasse : MO : Matière organique ; TR : Terres rares..... 80

Figure 3.2 : Rendement d'extraction des TR et des autres éléments (%) par les différentes solutions : H_2O ; Glutamate ; Citrate ; H_2SO_4 ; HNO_3 ; H_2Y^{2-} 85

Figure 3.3 : Effet du pH sur le rendement d'extraction des TR (%) par l'acide citrique (1 M) : pH 1,6 ; pH 4 et pH 8 87

Figure 3.4 : Les différentes formes de l'acide oxalique, de l'EDTA et des TR en fonction du pH 89

Figure 3.5 : Quantité de lanthane obtenue sous forme de précipité (a) et concentration restante en solution (●) couplée aux modélisations de spéciations obtenues : —— Ox_3La_2 ; ---- YLa^- (b) 90

Figure 3.6 : Analyse DRX du premier précipité (P_1) obtenu après diminution de pH (les flèches correspondent aux pics caractéristiques de l'EDTA)..... 93

Figure 3.7 : Analyse DRX du précipité P_{ox} obtenu suite à l'ajout de l'acide oxalique dans l'extrait (les flèches correspondent aux pics caractéristiques de l'EDTA). 95

Figure 3.8 : Répartition des TR dans les différentes étapes du procédé : Biomasse ; P_1 ; P_{ox} ; Filtrat final 96

Figure 3.9 : Modélisation de la précipitation des oxalates de TR en milieu H_2SO_4 (T = 25 °C ; $[H_2SO_4]$ = 0,25 M ; $[La^{3+}]$ = 0,23 mmol L^{-1}), en fonction du pH : —— Ox_3La_2 ; —— $LaSO_4^+$; —— Ox_3La^{3-} 98

Figure 3.10 : Pourcentage de précipitation des TR sous forme oxalique par rapport à la teneur intiale de la plante : Précipité ; Filtrat final 99

Figure 3.11 : Courbe de la solubilité des oxalates de TR (ppm) en fonction des concentrations en acide oxalique et nitrique (M) à 25 °C d'après Chung *et al*, sur lesquels les conditions expérimentales de cette étude sont placées 101

Figure 3.12 : Composition du précipité P_{ox} calciné à 700 °C pendant 2 heures (sous forme oxydes) 103

Figure 3.13 : Analyse DRX du P_{ox} après calcination à 700 °C : —— LaHO ; —— Pr_6O_{11} ; —— Nd_2O_3 ; —— $Ce_{33}La_{33}Ca_{33}O_{15}$..... 104

Figure 3.14 : Analyse EDX représentative du solide Pox calciné 105

Figure 3.15 : Composition du précipité calciné à 700 °C pendant 2 heures (sous forme oxydes) 106

Figure 3.16 : Analyse DRX du précipité oxalique calciné (provenant de la lixiviation avec H_2SO_4) : — Ce_7O_{12} ; — $Ca_2(Al, Fe, La, Mn)_3(SiO_4)_3OH$; — La_4H_{12} 107

Figure 3.17 : Analyse EDX du solide calciné provenant de l'extraction avec H_2SO_4 108

Figure 4.1 : Schéma montrant la méthodologie d'extraction des terres rares de la plante broyée *D. dichotoma* (A) et leur élution de la résine (B). 115

Figure 4.2 : Forme de la biomasse dans un sachet en fibre après lixiviation à l'acide nitrique 116

Figure 4.3 : Comparaison de la teneur résiduelle des terres rares dans la biomasse après lixiviation avec et sans résine échangeuse d'ions (■ sans résine ; ■ avec résine) 117

Figure 4.4 : Étapes de transfert impliquées dans la lixiviation acide de la biomasse intensifiée par la résine : ● Biomasse ; ● Résine 118

Figure 4.5 : Transfert des TR de la biomasse vers la solution et de la solution vers la résine, en fonction du temps : Δ Etape 1 ; ◇ Etape 2 119

Figure 4.6 : Modélisaton de la cinétique de lixiviation des TR (étape 1) :
● Points expérmentaux ; —a optimisé et K estimé ; —Paramètres estimés ; — Paramètres optimisés 123

Figure 4.7 : Tracé de la courbe simulée vs points expérimentaux pour « b » calculée :
● Points expérimentaux ; — Paramètres estimés ; — Paramètres optimisés 124

Figure 4.8 : Les différentes configurations possibles pour le procédé d'extraction et d'adsorption 125

Figure 4.9 : Evolution de la concentration des TR en solution selon a configuration 1 126

Figure 4.10 : Influence de D (a), pour un volume de réacteur d'adsorption de 25 mL et de V_2 (b) pour un débit fixé à 50 L h^{-1}, sur la concentration de TR dans le réacteur de lixiviation :
— 0,05 L h^{-1} ; — 0,5 L h^{-1} ; — 5 L h^{-1} ; — 50 L h^{-1} ;
— 0,025 L ; — 0,25 L ; — 2,5 L 128

Figure 4.11 : Effet du débit D sur l'adsorption des TR au niveau des réacteurs r :
a) D = 0,05 L h^{-1} : — r = 1 ; — r = 5 ; — r = 10 ; — r = 25 b) D = 0,5 L h^{-1} :
— r = 1 ; — r = 25; — r = 50 c) D = 50 L h^{-1} : — r = 1 ; — r = 25;
— r = 50 129

Figure 4.12 : Rendement des TR éluées par 300 mL d'acide (2 N) : ■ H_2SO_4; ■ HNO_3. 131

Figure 4.13 : Courbes d'élution d'aluminium a) et des TR b) en fonction des concentrations d'acide nitrique : —●— 0,5 M ; —●— 0,75 M ; —●— 1 M 133

Figure 4.14 : Volume (L) et concentration (M) d'acide nitrique requis pour éliminer l'aluminium (—●—) et le pourcentage de terres rares perdues (--●--) dans chaque cas 133

Figure 4.15 : Distribution des impuretés dans les différentes étapes du procédé : ■ Plante résiduelle ; ■ Lixiviat après adsorption ; ■ solution HNO_3 0,75 M ; ■ solution HNO_3 3 M 135

Figure 4.16 : Pourcentage de TR perdu lors de l'élution des impuretés ■ (HNO_3 0,75 M : 750 mL) et rendement d'élution des TR ■ (HNO_3 3 M : 300 mL)..... 136

Figure 4.17 : Procédé d'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*, intensifé par une résine cationique (AMBERLITE ™ IRN77)..... 137

Figure 5.1 : Procédé d'extraction des TR à partir des cendres de *D. dichotoma*..... 141

Figure 5.2 : Effet de la température sur l'extraction des impuretés (%) : ■ 20 °C ; ■ 40 °C ; ■ 60 °C et ■ 80 °C..... 145

Figure 5.3 : Effet de la température sur le taux d'extraction de l'aluminium : ◆ 20 °C ; ■ 40 °C ; ● 60 °C et ▲ 80 °C..... 148

Figure 5.4 : Tracé d'Arrhenius du taux d'extraction d'aluminium : -------- courbe de tendance des trois valeurs correspondantes aux températurex 20 °C, 40 °C et 60 °C ; -------- courbe de tendance en prenant en compte la valeur d'extraction à 80 °C 149

Figure 5.5 : Effet de la concentration de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés : ■ 1 M ; ■ 2 M ; ■ 3 M et ■ 5 M..... 151

Figure 5.6 : Analyse DRX du résidu obtenu suite à la lixiviation des cendres en solution NaOH 5M : → $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$; → $CaCO_3$; → $Nd_3(Si_3Al_3(O_{12}N_2))$; → SiO_2 ; → Pb_3SiO_5 152

Figure 5.7 : Cinétique de la dissolution des impuretés en solution d'HNO_3 (1 M) : ● Mg ; ● Ca ; ● Mn ; ● Pb ; ● P et ● Al..... 153

Figure 5.8 : Concentration des TR et des impuretés dans le précipité sous forme oxalate (mg g^{-1}de précipité)..... 155

Figure 5.9 : Analyse du précipité obtenu suite à l'ajout de l'acide oxalique en solution : → CaC_2O_4, $2H_2O$; → $Ca(COO)_2$, H_2O 156

Figure 5.10 : Analyse EDX/SEM du précipité oxalique après combustion et lixiviation alcaline 157

Figure 5.11 : Dissolution sélective de Ca en fonction du pH : ■ concentration en solution de rinçage (mg L^{-1}) ; X rendement d'extraction par rapport à la teneur initiale dans les cendres (%)..... 158

Figure 5.12 : Précipitation et séparation des éléments en fonction du pH, selon le cas 1 : — AlO(OH) ; — $La(OH)_3$; — $Mg(OH)_2$; — $Mn(OH)_2$; — Katoite (minéral à base de Al et Ca) 160

Figure 5.13 : Précipitation et séparation des éléments en fonction du pH, selon le cas 2 : AlO(OH) ; $La_2(CO_3)_3 : 8H_2O$; $MnCO_3$; $CaMgCO_3$; $Mg(OH)_2$; $La(OH)_3$; $Mn(OH)_2$; $CaCO_3$ 161

Figure 6.1 : Principaux résultats obtenus par chaque prodédé d'extraction développé 166

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Propriétés physiques des métaux de terres rares 11

Tableau 1.2 : Caractéristiques des ions de terres rares.....12

Tableau 1.3 : Constante de stabilité des complexes de TR (force ionique nulle, 25 °C) 13

Tableau 1.4 : Constante de stabilité des complexes de TR (force ionique i = 0,1 ; 25 °C).....14

Tableau 1.5 : Applications des terres rares par secteur 15

Tableau 1.6 : Pays producteurs : production et réserves estimées 16

Tableau 1.7 : Les principaux dépôts de terres rares exploités.....17

Tableau 1.8 : Ressources secondaires des TR.....19

Tableau 1.9 : Résumé des techniques de lixiviation des aimants permanents 26

Tableau 1.10 : Résumé des techniques de lixiviation des batteries NiMH 26

Tableau 1.11 : Agents utilisés pour l'extraction des terres rares par solvant 27

Tableau 1.12 : Résines échangeuses d'ion utilisées pour la séparation des terres rares 28

Tableau 1.13 : Agents de précipitation utilisés dans différents procédés d'extraction des TR 29

Tableau 1.14 : Contantes de stabilité des oxalates de TR 29

Tableau 1.15 : Concentrations élémentaires dans les plantes et seuil d'hyperaccumulation.....36

Tableau 1.16 : Concentration d'aluminium dans les parties aériennes des ptéridophytes dans différentes zones 37

Tableau 1.17 : Espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni : « les hypernickelophores ».....38

Tableau 1.18 : Plantes hyperaccumulatrices de TR (mg kg^{-1}) 38

Tableau 1.19 : Acides et ligands favorisant le transport des TR et d'autres métaux vers les parties supérieures des plantes 40

Tableau 1.20 : Caractéristique du fractionnement des TR dans les plantes 42

Tableau 2.1 : Longueur d'onde utilisée pour chaque élément analysé en ICP-AES 57

Tableau 2.2 : Composition de *D. dichotoma* en terres rares 63

Tableau 2.3 : Composition de *D. dichotoma* en TR d'après la litérature (g kg^{-1}) 63

Tableau 2.4 : Tableau comparatif entre l'analyse effectuée au SARM et l'analyse effectuée au LRGP....64

Tableau 2.5 : Analyse des terres rares identifiées par le SARM....64

Tableau 2.6 : Composition élémentaire de *D. dichotoma* (g kg^{-1} de biomasse sèche)....65

Tableau 2.7 : Composition élémentaire des cendres de *D. dichotoma* (g kg^{-1})....72

Tableau 3.1 : Effet de la quantité d'acide oxalique ajoutée et du pH, sur la précipitation de l'oxalate de lanthane (mmol)....91

Tableau 3.2 : Composition élémentaire du précipité P_{ox} ($\%_{massique}$)....94

Tableau 3.3 : Composition du précipité oxalique ($\%_{massique}$ oxalate)....99

Tableau 3.4 : Comparaison des conditions expérimentales de précipitation des oxalates de TR en solution d'HNO_3....100

Tableau 3.5 : Comparaison de l'efficacité des différentes voies d'extraction directe des TR depuis la biomasse....109

Tableau 4.1 : Caractéristique de la résine IRN77....114

Tableau 4.2 : Conditions expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques de l'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*....122

Tableau 4.3 : Les différents bilans de TR pour les réacteurs de lixiviation et d'adsorption....127

Tableau 4.4 : Concentration des éléments dans le lixiviat et pourcentage adsorbé par la résine....130

Tableau 5.1 : Composition des cendres en TR et autres éléments (g par kg de cendre)....145

Tableau 5.2 : Constantes de solubilité de produits des carbonates et hydroxydes de Ca, Mg et Mn (25 °C, 1 bar)....146

Tableau 5.3 : Rendement de dissolution des TR et leur concentration dans la solution HNO_3 (1 M)....153

Tableau 5.4 : Rendement de dissolution des éléments et leur concentration dans la solution HNO_3 (1 M)....154

Tableau 5.5 : Facteur de concentration des TR à chaque étape du procédé, par rapport à la teneur dans la biomasse....156

Tableau 5.6 : Pourcentage massique et rendement de précipitation des éléments sous formes hydroxydes à pH 12....159

Tableau 6.1 : Prix actuel des oxydes de TR (€ t^{-1})....168

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
ANSH	Ammonium nickel sulfate hexahydraté
ATG	Analyse thermogravimétrique
BR	Boue rouge
CEI	Communauté des Etats Indépendants
CFL (LFC)	Lampes Fluorescentes Compactes
COT (TOC)	Carbone Organique Total
D_2EHPA	Acide di-2-ethylhexyl phosphorique
DEL	Diode Electro-Luminescente
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Détecteur d'Electrons Secondaires
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EDX	Spectrométrie de rayons X à Dispersion d'Energie
FCC (CCF)	Craquage Catalytique Fluide
H_4Y	EDTA
HEV (VEH)	Véhicules Electriques Hybrides
IC (CI)	Carbone inorganique
ICP-AES	Spectrométrie d'Emission Atomique (avec Plasma Couplé par Induction)
IRM	Imagerie par Résonance Magnétique
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MO	Matière organique
NDIR	Infra-Rouge Non Dispersif

Ox	C_2O_4
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
SARM	Service d'Analyse des Roches et des Minéraux
SEM	Scanning Electron Microscopy
SX	Extraction par Solvant
TBP	Tri-n-butyl phosphate
TC (CT)	Carbone total
TR	Terres rares
UE	Union Européenne

Remerciements

Avant tout, les premiers à remercier de tout mon cœur sont Laurence Muhr et Baptiste Laubie. Je suis tout à fait consciente que, sans vous deux je n'aurais pas réussi à faire cette thèse de cette façon, dans les meilleures conditions personnelles et professionnelles. En plus de vos bagages scientifiques, que vous m'avez partagés pour enrichir mes connaissances, vos personnalités m'ont permis d'avancer pendant ces trois ans et tout donner sans hésiter. Merci pour tout le temps que vous avez consacré pour que j'arrive à ce jour-là.

Je remercie chaleureusement Marie-Odile Simonnot, pour ses précieux conseils qui m'ont aidée à prendre du recul sur mes travaux et à avancer dans la bonne voie pour la suite.

Je tiens à remercier également Jean Louis Morel pour l'approvisionnement des plantes de Chine qui étaient au coeur de ma thèse.

Merci aux membres d jury M. André Pauss, M. Daniel Meyer et M. Dominique Horbez, d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci pour les riches échanges lors de la soutenance et les pistes de réflexion proposées sur ce travail.

Bien sûr, je n'oublie pas que derrière les travaux expérimentaux, j'ai eu des formations, des conseils, des coups de mains grâce à des personnes qui ont toujours su se montrer disponibles. Un grand merci à Steve P., Claire H., Vivian H., Hélène P. et Hélène L.

Ces trois ans de thèse m'ont permis de rencontrer des personnes extraordinaires notamment au laboratoire, en particulier : Mathilde G. (MATHOU ^,^), Claire H., Jeremy R., Vivian H., Lucie B., Marie R., Bérénice R. (Béré), qui par leur présence ont apporté une très bonne ambiance dans notre bureau. Je n'oublierai surtout pas qu'on a eu les meilleures voisines de bureau, Maia D, Aurélia W. et Pauline L., avec lesquelles une très belle amitié s'est créée. Un peu plus loin, au foyer de l'ENSIC, l'histoire d'autres amitiés a commencé avec Edouard M., Andrés D. P. M., grâce à leur bonne humeur. Merci à vous tous pour les moments inoubliables qu'on a passés ensemble, au bureau, au restau, au club bière, à la fameuse place St. Epvre…et bien sûr chez les uns et les autres. Bien d'autres personnes ont fait partie de ces très bons moments notamment Jérémie H., Clothilde J., Marie-Astrid D. (MAD) et autres que, je remercie chaleureusement.

Même si j'étais loin du Liban, j'ai eu la chance de créer des amitiés libanaises très solides avec Hawraa. A. et Zahraa Y., avec qui j'ai partagé des moments incroyables et inoubliables et dont je garderai de très bons souvenirs en particulier notre voyage à Barcelone.

Merci à toutes les personnes qui ont aidé à la préparation de ma journée du 16 octobre 2018, notamment pour le pot où je me suis trouvée entourée par des personnes adorables.

Enfin, je remercie de tout mon cœur ma famille, mes amis du Liban qui, malgré la distance, étaient toujours présents pour me soutenir et m‘encourager pour aller jusqu‘au bout. Vous faites partie de cette réussite, parce que sans vous je ne serais pas là aujourd‘hui.

Introduction générale

Introduction générale

Les terres rares (TR) regroupent 17 éléments (les 15 lanthanides, le scandium et l'yttrium) relativement abondants dans la croûte terrestre. En raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées, notamment dans l'industrie des nouvelles technologies, ces éléments s'avèrent jouer un rôle stratégique. La Chine est le premier producteur de terres rares à l'échelle mondiale (90 %) grâce à l'exploitation intensive des zones minières. Le risque d'approvisionnement en terres rares et l'impact environnemental lié à ces exploitations ont conduit de nombreux pays à chercher de nouvelles ressources et ainsi à s'intéresser à des ressources secondaires face à leurs besoins en ces éléments. Des procédés de recyclage de terres rares à partir de différents déchets industriels et de produits en fin de vie ont été développés [1]–[3].

La contamination des sols par les métaux lourds constitue une nuisance bien connue pour la faune et la flore. Une technique respectueuse de l'environnement a été développée pour le traitement des sols pollués. Il s'agit de la phytoextraction qui consiste à cultiver des plantes dites hyperaccumulatrices grâce à leur capacité à extraire les métaux lourds du sol et à les accumuler dans leurs parties aériennes [4]–[6]. Cette technique qui, au départ, avait un but environnemental, s'est ensuite avérée pouvoir présenter un intérêt d'ordre économique grâce à la valeur de certains métaux stratégiques accumulés par ces plantes. Cette approche a conduit au développement de l'agromine, qui consiste à traiter des sols pollués par des métaux ayant une valeur économique importante en cultivant des plantes hyperaccumulatrices dans ces sols, capables de transférer ces métaux vers leurs parties aériennes [7]. Des procédés hydrométallurgiques doivent ensuite être mis en œuvre afin de valoriser ces métaux et de les obtenir sous formes de produits à haute valeur ajoutée. Une application prometteuse de ce concept concerne le nickel. Des stratégies agronomiques ont été développées pour l'hyperaccumulateur *Alyssum murale.* Elles ont permis d'atteindre des rendements de plus de 100 kg de Ni par hectare. Des procédés hydrométallurgiques sont également développés pour récupérer le nickel à partir de ces plantes avec un taux de récupération de 72 % [8], [9].

L'application de l'agromine pour les terres rares en utilisant des plantes hyperaccumulatrices telles que *Dicranopteris dichotoma* paraît être prometteuse. Cette plante pousse naturellement autour des zones minières en Chine et elle est connue pour sa grande capacité à accumuler les terres rares [10], [11].

Des études s'avèrent encore nécessaires concernant la physiologie de ces plantes. Il s'agit aussi de développer des outils géochimiques et biomoléculaires, permettant une meilleure compréhension des mécanismes de fractionnement et d'accumulation des terres rares au niveau des plantes.

En parallèle, le développement de procédés hydrométallurgiques permettant l'extraction et la production de métaux de terres rares est nécessaire. Ceci fait l'enjeu de cette thèse, dont l'objectif est d'étudier l'extraction des terres rares à partir de *D. dichotoma* ainsi que leur séparation des autres éléments. Il est important de signaler qu'il s'agit des premiers travaux de recherche qui s'intéressent au développement de procédés d'extraction de terres rares à partir d'une plante. Les études antérieures concernent quant à elles la capacité de certaines plantes (y compris *D. dichotoma*) à accumuler les terres rares à des teneurs importantes.

Ce manuscrit est organisé en 6 chapitres rédigés en français. Le premier chapitre présente l'état de l'art bibliographique, qui comprend deux parties : la première présente l'importance des terres rares dans différents domaines d'applications grâce à leurs propriétés physico-chimiques, ce qui a conduit à les considérer comme métaux stratégiques au niveau mondial. Les différents procédés hydrométallurgiques d'exploitation des terres rares à partir des ressources primaires et secondaires sont également présentés. La deuxième partie de ce chapitre explique le principe de la phytoremédiation et les facteurs influençant la disponibilité et le fractionnement des terres rares au niveau des plantes. Le concept de l'agromine permettant la valorisation des métaux accumulés par les plantes, notamment le nickel, est présenté. Il est ainsi permis d'envisager la possibilité d'appliquer ce concept pour les terres rares issues de *D. dichotoma*.

Le deuxième chapitre présente la caractérisation de *D. dichotoma* et l'impact de la composition de cette plante sur les voies d'extraction envisagées. Les différentes techniques d'analyses sont présentées. La composition de la biomasse ainsi que l'influence de sa combustion sur le rendement d'extraction sont discutées.

Le troisième chapitre porte sur une première voie d'extraction des terres rares à partir de la biomasse en utilisant différents agents extractants. Après l'étape de lixiviation, une précipitation sélective des terres rares est effectuée et le solide obtenu est calciné afin de produire des oxydes de terres rares. Le choix des agents d'extraction repose sur un double critère : conduire au meilleur rendement d'extraction mais aussi permettre le meilleur

déroulement possible de l'étape ultérieure de précipitation. Ces deux étapes doivent conduire à la plus grande pureté possible du produit et au meilleur rendement global de récupération.

Le quatrième chapitre propose une deuxième voie d'extraction directe à partir de la biomasse. Cette voie repose sur une lixiviation intensifiée par échange d'ions. Une lixiviation en milieu acide, au cours de laquelle les terres rares sont fixées sur une résine échangeuse d'ions, est étudiée. Il s'agit ensuite de percoler sur la résine des solutions qui permettent d'éliminer les impuretés et de déterminer des conditions d'élution qui permettent d'obtenir une solution concentrée de terres rares. Les étapes de lavage et d'élution font l'objet d'une étude spécifique concernant le type d'acide choisi, sa concentration ainsi que le volume optimal requis.

Le cinquième chapitre présente une voie différente des précédentes. Il s'agit d'extraire les terres rares à partir de cendres de *D. dichotoma*. Dans un premier temps, une lixiviation alcaline des cendres est étudiée afin d'éliminer les impuretés solubles dans ce milieu. Ensuite, une dissolution acide du résidu de cendres est effectuée, suivie d'une précipitation sélective des terres rares.

Une conclusion générale compare les différents procédés abordés et leurs possibles combinaisons, ce qui conduit à de nombreuses perspectives concernant les optimisations possibles et le développement d'un procédé à l'échelle pilote.

Chapitre 1: Etat de l’art

Chapitre 1: Etat de l’art

I. Terres rares

1 Introduction

Les terres rares (TR) sont un groupe homogène d‘éléments du tableau périodique. Ils comprennent les éléments scandium (Sc), yttrium (Y) et 15 lanthanides avec des numéros atomiques successifs de 57 à 71. Les lanthanides sont constitués du lanthane (La), du cérium (Ce), du praséodyme (Pr), du néodyme (Nd), du prométhium (Pm), du samarium (Sm), de l‘europium (Eu), du gadolinium (Gd), du terbium (Tb), du dysprosium (Dy), de l‘holmium (Ho), de l‘erbium (Er), du thulium (Tm), de l'ytterbium (Yb) et du lutétium (Lu) [1].

L‘yttrium (numéro atomique 39) et le scandium (numéro atomique 21), sont des métaux de transition du groupe IIIA, mais ne sont pas des lanthanides. Ils sont généralement inclus avec les TR car ils se trouvent naturellement dans les mêmes minéraux et ont des propriétés chimiques similaires.

La demande en TR a considérablement augmenté au cours des dernières années car elles s‘avèrent être des constituants essentiels dans des technologies émergentes. Ainsi, la demande pour les TR utilisés en électronique de pointe et dans le domaine de l‘énergie renouvelable est passée de 136 100 tonnes en 2010 à 210 000 tonnes en 2015 [2].

Les TR ont de nombreuses applications dans divers domaines en raison de leurs propriétés physiques et chimiques. Les applications des TR peuvent être classées dans les domaines traditionnels et des secteurs de haute technologie. Les domaines traditionnels comprennent les industries de la métallurgie, du verre, de la céramique, ainsi que l'industrie pétrolière et chimique. La consommation dans ces domaines représente environ 85 % de la consommation totale des TR. Pour ces applications, ces dernières peuvent être sous forme d‘un mélange de métaux, d‘oxydes ou de sels. Les secteurs de la haute technologie, qui se sont développés au cours des 40 dernières années, comprennent les industries des luminophores, des aimants permanents, des piles (matériau de stockage d'hydrogène, NiMH) et l‘industrie nucléaire. Pour ces applications, les TR doivent souvent être sous forme d‘oxydes de haute pureté [3].

2 Propriétés physico-chimiques des TR

Une majorité des terres rares est blanc argenté ou gris argenté, à l'exception de Pr et de Nd qui sont jaune pâle. Les propriétés physiques des métaux des terres rares sont présentées dans le tableau 1.1 [12].

2.1 Point de fusion

Le point de fusion augmente de manière régulière à travers la série, du lanthane jusqu‘au lutétium, à l'exception du cérium, de l'europium et de l'ytterbium. Le point de fusion du lutétium est presque le double de celui du lanthane. Gschneidner et Daane (1988) attribuent la variation du point de fusion à l‘hybridation des orbitales 4f et 5d 6s. L'hybridation la plus importante est celle du cérium (la terre rare à plus bas point de fusion) et diminue le long de la série des lanthanides légers aux lanthanides lourds [13]. Un point de fusion plus bas est associé à une hybridation plus importante. Une certaine variabilité peut être observée pour les valeurs des points de fusion des métaux de TR. Selon la littérature, cette variabilité peut être due à la pureté des métaux, ainsi qu‘à la différence des méthodes expérimentales utilisées. La température à laquelle le métal de terre rare fond dépend de sa pureté. Si des quantités appréciables d'oxygène, de carbone et d'azote sont présentes dans l'échantillon, les points de fusion mesurés sont susceptibles d'être plus élevés.

Le point de fusion du métal de terre rare est un paramètre important dans le choix du procédé de réduction pour la production de métaux, à la fois par voie métallothermique et électrolytique. Des procédés de réduction relativement peu coûteux utilisant des chlorures peuvent être utilisés pour produire certains métaux de terres rares à faible point de fusion (La, Ce ou un mélange des deux (misch-métal)) tandis que d'autres méthodes coûteuses de réduction utilisant des fluorures sont nécessaires pour les terres rares à haut point de fusion (Gd, Y) [14].

Tableau 1.1 : Propriétés physiques des métaux de terres rares

TR	Densité	Point de fusion	Point d'ébullition	Résistivité (25 °C)
	(g/cm^3)	(°C)	(°C)	($10^4\Omega$ 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	86
Tm	9,318	1545	1720	90
Yb	6,972	824	1320	28
Lu	9,84	1652	3330	68

2.2 Point d'ébullition

Les points d'ébullition des métaux des terres rares ne présentent pas de tendance similaire à leurs points de fusion, à travers la série. Le lanthane, qui est parmi les quatre terres rares ayant le point de fusion le plus bas, a le point d'ébullition le plus élevé. En d'autres termes, il a la plus faible pression de vapeur à son point de fusion de toutes les terres rares. Le métal de terre rare le plus volatil est l'ytterbium. À 1000 °C par exemple, la pression de vapeur du lanthane est un milliardième de la pression de vapeur de l'ytterbium. Comme le point de fusion, le point d'ébullition d'un métal de terre rare influence fortement la méthode utilisée pour sa préparation et sa purification. D'autre part, la volatilité relativement élevée de nombreux métaux de terre rare s'avère être une limitation majeure dans l'application de techniques d'ultrapurification [15].

2.3 Résistivité

Les métaux de terres rares sont de mauvais conducteurs électriques. Parmi les TR, à température ambiante, les résistivités les plus élevées sont celles des TR du milieu de la série. Ils montrent aussi une anisotropie. La résistivité du métal est sensible à la présence d'impuretés, notamment l'oxygène, l'azote et l'hydrogène.

2.4 Les terres rares en milieu aqueux

Les valeurs de potentiel normal d'oxydo-réduction pour les différents couples mis en jeu pour les TR sont indiquées dans le tableau 1.2. Ces éléments sont des agents réducteurs puissants en solution aqueuse acide où ils forment facilement l'ion trivalent. A noter que certains éléments peuvent être stabilisés à un degré supérieur (IV pour le cérium, le praséodyme et le terbium) ou inférieur (II pour l'europium, l'ytterbium et le samarium).

Tableau 1.2 : Caractéristiques des ions de terres rares

Élément	Rayon ionique (en 10^{-10} m)		Potentiel normal d'oxydo-réduction (V/ENH) (2)		
	TR^{3+} (1)	autre ion	III → II	III → 0	III → IV
Sc	0,73	.....	.....	– 2,08	
Y	0,892	.....	.....	– 2,37	
La	1,061	.....	.....	– 2,37	
Ce	1,034	0,97 (Ce^{4+})	.....	– 2,34	1,74
Pr	1,013	0,99 (Pr^{4+})	.....	– 2,35	2,9
Nd	0,995	.....	.....	– 2,32	
Sm	0,964	1,19 (Sm^{2+})	– 1,55	– 2,30	
Eu	0,950	1,17 (Eu^{2+})	– 0,35	– 1,99	
Gd	0,938	.....	.....	– 2,29	
Tb	0,923	0,88 (Tb^{4+})	.....	– 2,30	
Dy	0,908	.....	.....	– 2,29	
Ho	0,894	.....	.....	– 2,33	
Er	0,881	.....	.....	– 2,31	
Tm	0,869	.....	.....	– 2,31	
Yb	0,858	0,93 (Yb^{2+})	– 1,15	– 2,22	
Lu	0,848	.....	.....	– 2,30	

(1) Cation trivalent de terre rare.
(2) ENH : par rapport à une électrode normale à hydrogène.

Des variations importantes des propriétés chimiques des sels et des oxydes peuvent être observées. Ces variations sont exploitées dans les procédés de séparation. Les TR sont en

général trivalentes. En solution aqueuse, ces cations trivalents forment des sels avec une grande variété d'anions.

3 Les complexes de terres rares

3.1 Complexes inorganiques

La forme trivalente des TR présente une grande aptitude à la complexation, notamment avec des ligands comme le fluorure, le sulfate, le phosphate, le carbonate et les ions hydroxyles.

La complexation des TR avec du chlorure et du nitrate est modérément faible ; celle avec l'ammoniac et du bisulfure est extrêmement faible, voire inexistante [16]. Le tableau 1.3 regroupe les différentes constantes de stabilité des complexes trouvés dans la littérature [8]–[13].

Les complexes du type $[TRCl]^{2+}$ ont des constantes de stabilité très faibles et mal définies. Ceux du type $[TRF]^{2+}$ et $[TRSO_4]^{+}$ ont des constantes de l'ordre de $10^{-3,5}$, pratiquement identiques pour tous les TR. Les complexes sulfatés sont probablement les meilleurs complexes inorganiques étudiés. Les constantes de stabilité de $TRSO_4^{+}$ pour les différents TR à 25 °C ont été reportées dans un grand nombre d'études.

Tableau 1.3 : Constante de stabilité des complexes de TR (force ionique nulle, 25 °C) [9]–[14]

	Log K										
	$TROH^{2-}$	$TRNO_3^{2-}$	$TRCl^{2-}$	TRF^{2-}	$TRHCO_3^{2-}$	$TRH_2PO_4^{2-}$	$TRSO_4^{+}$	$TRCO_3^{+}$	$TRHPO_4^{+}$	$TR(CO_3^{2})_2^{-}$	$TR(HPO_4)_2^{-}$
La	5,1	0,58	0,29	3,12	2,02	2,5	3,21	6,82	4,87	11,31	8,17
Ce	5,6	0,69	0,31	3,28	1,95	2,43	3,29	6,95	7,98	11,5	8,34
Pr	5,6	0,69	0,32	3,48	1,89	2,37	3,27	7,03	5,08	11,65	8,5
Nd	5,67	0,79	0,32	3,56	1,83	2,31	3,26	7,13	5,18	11,8	8,66
Pm	5,77	0,88	0,31	3,63	1,79	2,27	3,34	7,22	5,27	11,96	8,81
Sm	5,81	0,78	0,3	3,58	1,75	2,23	3,28	7,3	5,35	12,11	8,96
Eu	5,83	0,83	0,28	3,63	1,6	2,21	3,37	7,37	5,42	12,24	9,1
Gd	5,79	0,47	0,28	3,75	1,72	2,2	3,25	7,44	5,49	12,39	9,24
Tb	5,98	0,51	0,27	3,85	1,71	2,19	3,2	7,5	5,54	12,52	9,37
Dy	6,04	0,15	0,27	3,89	1,72	2,2	3,15	7,55	5,6	12,65	9,49
Ho	6,01	0,25	0,27	3,95	1,73	2,21	3,16	7,59	5,64	12,77	9,62
Er	6,15	0,15	0,28	3,98	1,76	2,24	3,15	7,63	5,68	12,88	9,73
Tm	6,19	0,2	0,27	3,99	1,79	2,27	3,07	7,66	5,71	13	9,84
Yb	6,22	0,25	0,16	4,02	1,84	2,32	3,06	7,67	5,73	13,08	9,95
Lu	6,24	0,56	-0,03	4,05	1,9	2,38	3,01	7,7	5,75	13,2	10,05

Les complexations des TR les plus fortes se font avec les complexes de carbonates et phosphates, suivies par les complexes avec les ions hydroxyles [$TR(CO_3^{2})_2^{-}$ > $TR(HPO_4)_2^{-}$ > $TRCO_3^{+}$ > $TRHPO_4^{+}$].

3.2 Complexes organiques

Le tableau 1.4 présente les constantes de stabilité des TR sous les formes TR-EDTA (acide éthylène diamine tétraacétique) et TR-HEDTA (hydroxy éthylène diamine triacétique) [23], [24]. La formation d'espèces complexes est une caractéristique importante des ions de TR trivalents. Cependant, la grande taille des ions TR^{3+} ne permet la formation que de certains complexes [23]. Ainsi, le nombre de complexes de terres rares est limité ; seules les espèces pouvant attirer les cations TR^{3+} grâce à leur propre petite taille, leur charge importante et leurs capacités de chélation donneront des complexes.

Tableau 1.4 : Constante de stabilité des complexes de TR (force ionique i = 0,1 ; 25 °C)

Log K (25 °C)	La	Ce	Nd	Pr	Sm	Gd	Y	Eu	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
TR-EDTA	14,48	15,04	15,75	15,44	16,2	16,28	16,58	16,23	16,59	16,79	17,13	17,45	17,8	18,04	18,19
TR-HEDTA	13,46	14,1	14,86	14,61	15,28	15,22	14,65	15,35	15,32	15,3	15,32	15,42	15,59	15,88	15,88

Ces complexes sont solubles dans l'eau. La stabilité de ces espèces en solution est d'une grande importance. La différence de stabilité de ces complexes est par exemple mise à profit pour réaliser des séparations par des procédés d'échange d'ions [25]. La formation du complexe dépend du pH et les stabilités des chélates sont liées aux rayons ioniques de l'ion de terre rare. Les stabilités des complexes augmentent invariablement de La^{3+} à Eu^{3+} ou Gd^{3+}, mais pour les cations plus lourds tels que le gadolinium, leur stabilité peut continuer à augmenter, rester presque constante ou passer par un maximum [26].

4 Application des terres rares

Les terres rares, bien que peu connues du grand public, sont pourtant présentes dans une multitude d'applications. En effet, elles sont utilisées dans un bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écran plat ou même les billets de banque. On les retrouve également dans les matériels militaires, pour certains procédés de fabrication industriels et dans les technologies vertes. Les principaux domaines d'application des terres rares sont illustrés dans le tableau 1.5 [27].

Tableau 1.5 : Applications des terres rares par secteur [27]

Secteur	Segment	Sous-segment	Terres rares utilisées
Énergies conventionnelles	Catalyseur de craquage	FCC*	La
	Contrôle d'émission	Catalyseurs	Ce
	Nucléaire	Matériaux	Gd
Énergies renouvelables	Stockage Éolienne	Batteries NiMH Aimants	La, Nd, Pr
Automobiles et transports	Contrôle d'émission	Catalyseur Capteurs d'O_2	Ce Y
	Véhicules électriques	Aimants Batteries	Nd, Pr, Dy La
Éclairage	Ampoules CFL* et DEL*	Luminophores	Eu, Tb, Y, Ce, La
Métallurgie	Alliages spéciaux	TR siliciures	Ce, La, Y
Électronique	Appareils nomades	Polissage	Ce, La
	Appareils de photos	Matériaux	La
	Écrans	Luminophores	Eu, Tb, Y, Ce, La
	Condensateurs et puces		Dy, Nd, Ce
	Fibres optiques – Lasers		Er, Eu, Tb, Y
Médical	IRM*	Aimants	Gd, Nd, Pr
	Scanners	Monocristaux	Lu
	Médecine	Matériaux	La
Divers	Défense	Niches	Nd, Pr, Dy, La
	Céramiques décoratives		Ce, Pr
	Agriculture		Ce

* FCC : Craquage Catalytique Fluide ; CFL : Lampes Fluorescentes Compactes ; DEL : Diode Electro-Luminescente ; IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

Les aimants permanents est l'application la plus consommatrice de terres rares à l'échelle mondiale, représentant 20 à 23 % en tonnage des usages, et près de 53 % de la valeur totale du marché des terres rares. La demande correspondante en TR pour les aimants permanents est en croissance depuis la fin des années 1990 (aux exceptions des années 2009 et 2011 - 2012). Cette demande devrait continuer à croître dans les prochaines années, à un rythme de l'ordre de 7 % par an [12], [28].

Les poudres de polissage consomment près de 15 % des TR, mais en représentent cependant moins de 5 % en valeur, du fait qu'elles utilisent surtout les éléments les moins chers. La plus grande part de marché des poudres de polissage concerne les écrans de tous types (écrans plats des téléviseurs et ordinateurs, smartphones, tablettes, etc.) dont la production s'est considérablement accélérée cette dernière décennie.

La catalyse du craquage des pétroles lourds en lit fluidisé (Fluid Cracking Catalyst, FCC) consomme de l'ordre de 13 % des TR. C'est la principale utilisation du lanthane.

La catalyse automobile représente environ 13 % des usages mondiaux du cérium. Les pots catalytiques sont composés d'une chambre en acier inoxydable contenant un ou plusieurs monolithes constitués de céramique en "nid d'abeille" tapissée d'alumine et d'oxyde de cérium (CeO_2) revêtus de microparticules de métaux du groupe du platine (Pt, Pd, Rh).

5 Ressources et productions

Les TR ne sont pas aussi rares que leur nom l'indique ; cependant, peu de gisements de TR sont exploitables. La plupart des gisements exploitables se situent en Chine, en Amérique, en Inde, dans les pays d'Asie centrale, en Afrique du Sud, en Australie et au Canada. Le tableau 1.6 présente la liste de distribution mondiale des oxydes de terres rares. La Chine, la Communauté des États indépendants (CEI) et les Etats-Unis ont près de 80 % des ressources de terres rares dans le monde entier ; cependant, la Chine produit actuellement plus de 90 % des oxydes de TR dans le monde entier [29].

Tableau 1.6 : Pays producteurs : production et réserves estimées [29]

Pays	**Réserve (millier de tonnes)**	**Production (millier de tonnes)**				
		2006	2007	2009	2010	2011
Chine	55000	119	120	120	130	130
CEI*	19000	-	-	-	-	-
USA	13000	0	0	0	0	0
Australie	1600	0	0	0	0	0
Inde	3100	2,7	2,7	2,7	2,8	3
Brésil	48	0,73	0,73	0,65	0,55	0,55
Malaisie	30	0,2	0,2	0,38	0,3	0,03
Autres	22000	-	-	-	-	-
Total	110000	123	124	124	133	133

*CEI : créée en décembre 1991 par onze pays : Arménie, Azerbaïdjan, Biélorussie, Kazakhstan, Kirghizstan, Moldavie, Ouzbékistan, Russie, Tadjikistan, Turkménistan, Ukraine. Elle a été rejointe en décembre 1993 par la Georgie.

5.1 Ressources primaires

Les minerais contenant des éléments de terres rares sont classés en différents groupes en fonction de leur teneur. Les i) bastnaésites, ii) monazites et iii) xénotimes sont les trois minéraux de terres rares fréquemment les plus extraits (tableau 1.7 ; figure 1.1) [29].



Figure 1.1 : Les principaux minéraux de terres rares

Tableau 1.7 : Les principaux dépôts de terres rares exploités

Minéral	Formule	Contenu (%)
Bastnaésite	$(Ce,La)(CO_3)F$	70 à 74
Monazites	(Ce,La,Nd,Th)PO	35 à 71
Xénotimes	YPO_4	52 à 67

a) Bastnaésites

La bastnaésite est un minéral fluorocarboné à teneur en terres rares d'environ 70 %, principalement Ce, La, Pr et Nd [15], [30]. Elle est considérée comme un minéral sélectif de type cérium, bien que cette classification ne soit pas absolue en raison de la nature interchangeable des éléments de lanthanides [31]. Au cours des 50 dernières années, la bastnaésite a remplacé la monazite comme principale source minérale de terres rares [32]. C'est principalement dû à la découverte de la plus grande mine de TR au monde, la mine Bayan Obo en Chine, ainsi que la Mountain Passmine aux États-Unis [15]. Il est intéressant de noter que Bayan Obo, qui représentait 45 % de la production mondiale de terres rares en 2005, a initialement été exploitée comme mine de fer en 1927 (c'est aussi la plus grande mine de fer de Chine avec près de 1,5 milliard de tonnes de réserves) et n'a été exploitée pour la production de TR que des décennies plus tard [33]. Cette source majeure de terres rares est en fait le résidu issu du traitement du minerai de fer dans cette mine [34].

b) Monazites

La monazite est un minéral phosphaté à teneur en terres rares entre 35 et 70 % environ qui contient, de manière similaire à la bastnaésite, principalement du Ce, du La, du Pr et du Nd. Contrairement à la bastnaésite, la monazite comprend également 4 à 12 % en poids de thorium et une quantité variable d'uranium (les valeurs sont généralement petites mais elles peuvent atteindre 14 % en poids) [35]. La monazite est trouvée partout dans le monde dans les sables de plage par exemple, et est également une composante du gisement de Bayan Obo [15]. Les gisements les plus importants pour l'extraction de la monazite sont les sables de plage, qui sont généralement concentrés par des étapes initiales de séparation par gravité, en profitant de sa densité élevée (la monazite a une densité supérieure à 5, alors que les minéraux typiques de la gangue dans ces dépôts ont des densités inférieures à 3,5). Cette première étape de séparation est en général suivie d‘une étape gravitaire supplémentaire, puis magnétique, puis d‘étapes de séparation électrostatiques et occasionnellement de flottation [36]–[38].

c) Xénotimes

La xénotime est un minéral phosphaté d'yttrium avec une teneur d‘oxyde de TR d'environ 67 % qui contient du Ce, du La, du Pr et du Nd qui sont beaucoup moins concentrés que dans la monazite ou la bastnaésite (8,4 %) [15]. La xénotime est généralement trouvée à côté de la monazite à des concentrations de 0,5 à 5,0 % par rapport à celle de la monazite [15], [36], [39]. La xénotime est importante, en raison de sa rareté, car elle est une source majeure de TR lourdes avec les argiles chinoises contenant des terres rares adsorbées [38]. La xénotime est typiquement un sous-produit du traitement de la monazite et, en tant que tel, son traitement suit une voie similaire à celle de la monazite [36].

d) Argiles de TR

En plus des minéraux de terres rares cités précédemment, l'argile de TR de type adsorption d'ions est la principale source de production actuelle. Il a été découvert pour la première fois dans la province chinoise du Jiangxi en 1969. Les terres rares sont adsorbées à la surface des argiles sous la forme d'ions. Elles ne sont pas solubles ni hydrolysées dans l'eau, mais suivent des lois sur les échanges d'ions. La teneur en TR dans ces argiles est de 0,05 à 0,3 % où 60 % sont des TR lourdes [3].

5.2 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 TR présentées dans le tableau 1.8. [40].

Tableau 1.8 : Ressources secondaires des TR

Matériaux applicables	Terres rares	Références
Batteries (NiMH)	Ce, La, Nd, Pr, Y	[41]
Aimants copeaux et aimants rejetés	Nd, Dy, Tb, Pr	[42]
Résidus industriels (phosphogypses, boues rouges)	Toutes les TR	[40], [43]
Lampes fluorescente	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	[44]
LCD, écran plasma	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	[45]
Automobiles (petits aimants des moteurs, des capteurs, *etc.*) Téléphones mobiles	Nd, Dy, Tb, Pr	[46]

II. Procédés hydrométallurgiques d’extraction des TR

1 Extraction des TR à partir de ressources primaires

Comme souligné précédemment, la bastnaésite, la monazite et le xénotime sont les principaux minéraux de terres rares d'importance commerciale. Le traitement de ces minéraux implique généralement deux étapes d‘opération, un traitement physique et un traitement chimique :

- Le traitement physique, également connu sous le nom d'enrichissement du minerai, consiste à séparer les minéraux de TR des minéraux de la gangue pour produire un concentré de TR.
- Le traitement chimique, qui comprend les procédés d'extraction et de séparation, convertit le concentré minéral de TR en un composé qui est, soit un produit final, soit un produit intermédiaire, pour la production ultérieure de TR individuelles ou autres composés. Les procédés d'extraction des TR utilisent un ou plus réactifs pour décomposer les minéraux et lixivier les TR en solution. Pour la séparation des TR, plusieurs procédés peuvent être utilisés comme l‘extraction par solvant, l‘échange d'ions ou la précipitation chimique pour produire des oxydes de terres rares mixtes ou individuels [47].

Les différentes méthodes d'extraction des TR utilisent de nombreux réactifs différents. Ces réactifs sont principalement des acides inorganiques, des alcalis, des électrolytes et du chlore (gaz). Les acides couramment utilisés comprennent l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO_3). L‘hydroxyde de sodium (NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont les alcalis les plus communs. Les électrolytes incluent le sulfate d'ammonium ($(NH_4)_2SO_4$, le chlorure d‘ammonium (NH_4Cl) et le chlorure de sodium (NaCl). HCl, HNO_3 et H_2SO_4 sont couramment utilisés pour extraire les TR à partir de minerais de silicate. Les alcalis et H_2SO_4 sont principalement utilisés pour extraire les terres rares des minerais de phosphate comme la monazite et le xénotime. Les minéraux de carbonatite de TR tels que la bastnaésite sont traités en utilisant H_2SO_4 ou des alcalis. L'extraction par échange d‘ion des terres rares des dépôts d'argile utilise des solutions électrolytiques. Le chlore gazeux (Cl_2) est exclusivement utilisé dans le procédé de chloration de TR qui peut être utilisé pour traiter la plupart des minéraux [3].

1.1 Traitement acide

Plusieurs techniques de lixiviation des métaux de TR à partir des ressources primaires ont été développées. Cela constitue une étape très importante dans le traitement hydro-métallurgique. Les concentrés physiquement enrichis sont lixiviés directement ou après un traitement thermique pour faire passer les éléments souhaités en solution. Les procédés les plus connus comprennent une lixiviation acide avec du H_2SO_4, HCl ou HNO_3 pour les minerais primaires [48].

a) Calcination à l’acide (H_2SO_4)

La calcination à l‘acide sulfurique est le procédé principal appliqué sur les bastnaséites. Il s‘agit de chauffer le concentré avec une solution de H_2SO_4 à 500 °C pendant plusieurs heures. Ce procédé permet de décomposer la matrice de fluorocarbonate et de convertir les TR en sulfates, avec une libération du gaz CO_2 et HF. Ces sulfates sont sélectivement précipités sous forme de sels double de sulfate de sodium en lixiviant le résidu avec de l‘eau contenant NaCl [49]. Malgré son efficacité, ce traitement génère des gaz potentiellement dangereux 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 ont été effectuées au niveau de ce procédé pour éviter ces émissions dangereuses. Les minerais subissent un traitement thermique à 400 °C pendant 3 heures suivi d‘une lixiviation avec HCl, qui permet la lixiviation des carbonates jusqu‘à 94,6 % sans affecter les fluorures avec seulement 0,07 % de dissolution [50]. Actuellement, cette technique est largement utilisée aux Etats-Unis pour la lixiviation des concentrés de TR, ainsi qu‘en Chine pour la mine de Bayan Obo [49], [51].

Un procédé général de calcination et de lixiviation à l'acide sulfurique pour la bastnaésite et la monazite est présenté sur la figure 1.2. Le concentré de TR est broyé à moins de 100 µm avant d‘être mélangé avec de l'acide concentré. Un four rotatif est utilisé pour la calcination du mélange. Un filtre ou un épaississeur peut être utilisé pour séparer la solution de lixiviation du résidu. Le filtrat obtenu peut être traité par différentes techniques : extraction par solvant pour une séparation individuelle de chaque TR, ou précipitation et dissolution du mélange de TR [52].

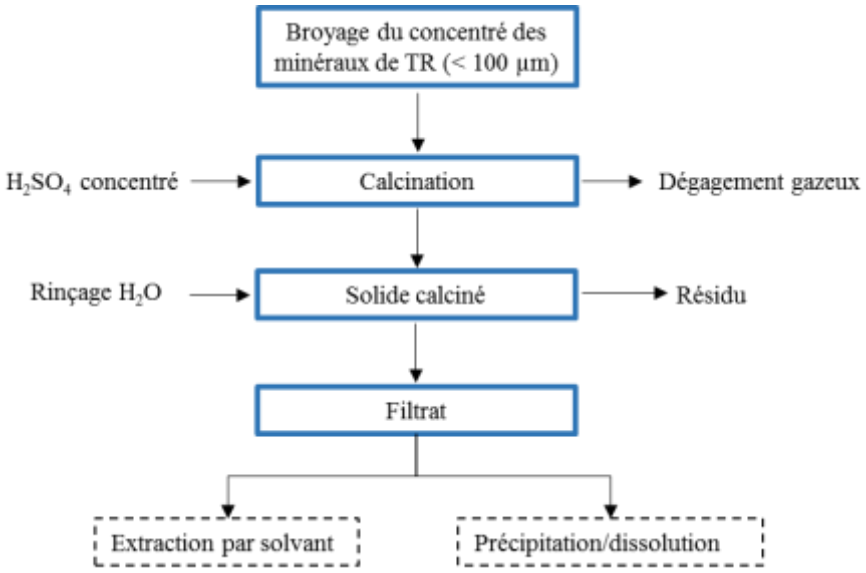


Figure 1.2 : Procédé général de calcination acide et lixiviation des bastnaésites et monazites [47], [52]

b) Lixiviation à l'acide chlorhydrique

HCl dilué est utilisé pour dissoudre le carbonate de calcium et HCl concentré est utilisé pour décomposer la bastnaésite. Après une séparation solide-liquide initiale, NaOH est utilisé pour convertir les fluorures de TR présents dans le résidu en hydroxydes. Après une seconde séparation solide-liquide, les hydroxydes de TR sont combinés avec la solution $TRCl_3$ provenant de la réaction majeure et sont dissous par l'excès de HCl. Ce processus est schématisé sur la figure 1.3, HCl peut également être utilisé pour lixivier les oxydes de TR, les carbonates de TR et autres produits de TR intermédiaires dans les étapes ultérieures du procédé.

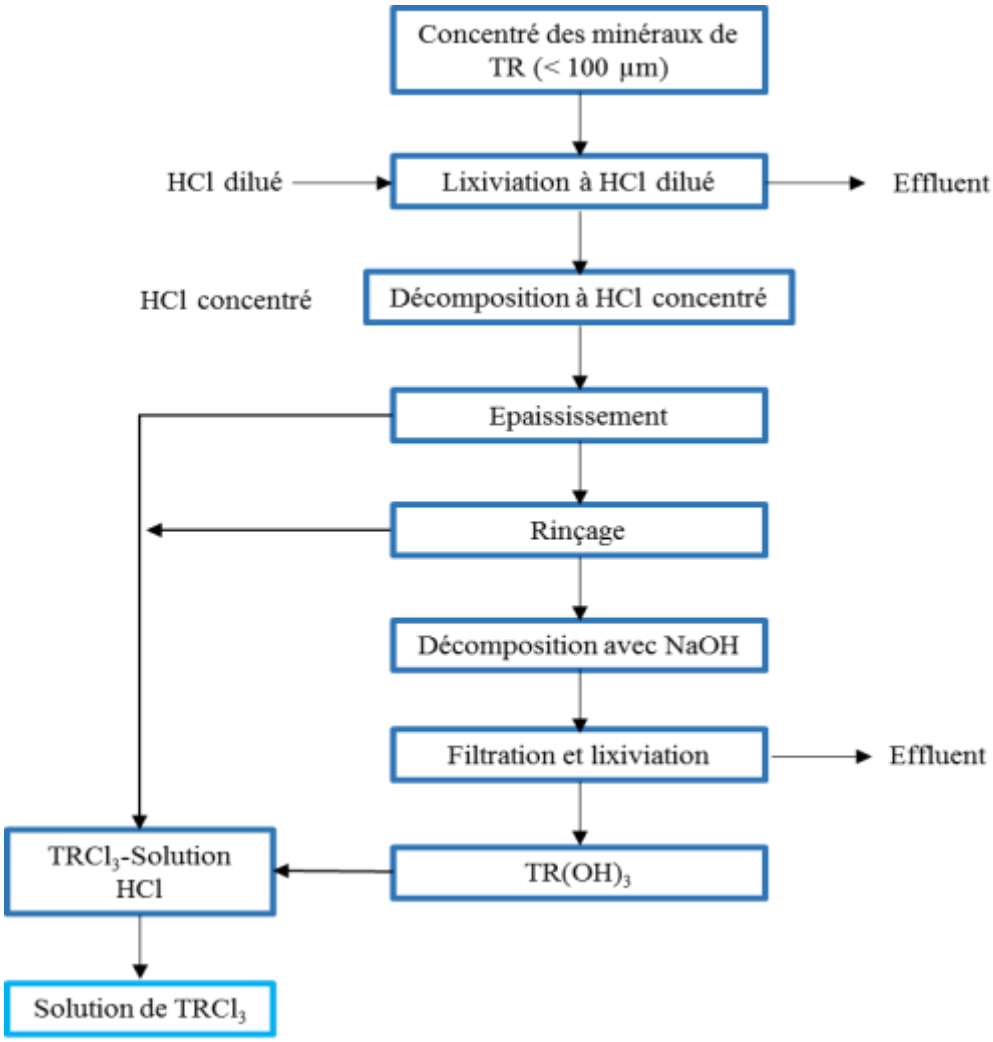


Figure 1.3 : Procédé général de lixiviation HCl des bastnaésites [47]

c) Lixiviation à l'acide nitrique

L'eudialyte est un silicate de terre rare. Un concentré minéral d'eudialyte peut être décomposé en utilisant de l'acide nitrique (HNO_3) à 30 - 50 %. En plus des éléments de TR, le zirconium (Zr), le tantale (Ta) et le niobium (Nb) peuvent également être récupérés à partir de ce minerai.

Les TR peuvent entrer dans la matrice cristalline de l'apatite par remplacement isomorphe. La teneur en terres rares y est en général très faible. Cependant, l'apatite est l'une des sources importantes d'éléments des terres rares parce qu'il s'agit d'un minéral relativement commun et largement répandu. L'apatite peut être décomposée par HNO_3, HCl ou H_2SO_4, libérant des éléments de terres rares dans la solution de lixiviation. L'apatite se dissout facilement dans HNO_3 (50 - 60 %), à 60 - 70 °C [3].

1.2 Traitements alcalins

a) Calcination alcaline (Na_2CO_3)

Les concentrés de bastnaésite et de monazite de qualité inférieure (20 - 30 % de TR) peuvent être décomposés à 350 - 550 °C avec du carbonate de sodium à un rapport massique du concentré par rapport au carbonate de sodium de 6:1 à 3:1. Après la calcination à des températures plus élevées (600 - 700 °C), les sels solubles (carbonates) obtenues peuvent être lavés avec de l'eau ou de l'acide dilué. Les oxydes de terres rares resteront dans les solides et la teneur peut être augmentée de 20 - 30 % à 50 - 60 % [52].

b) Décomposition alcaline (NaOH)

Une solution concentrée de NaOH (> 50 %) peut être utilisée pour décomposer les concentrés de minéraux de terres rares. A 140 °C et avec un rapport massique de NaOH par rapport au concentré de terres rares de 1,2 à 1,4, plus de 90 % des terres rares peuvent être extraites en 5 h. La concentration de la solution de NaOH a des effets significatifs sur la cinétique d'extraction et la consommation alcaline. Par exemple, le temps de réaction peut être réduit de 5 h à moins de 1 h avec une concentration de NaOH augmentée de 50 à 60 %. Parallèlement, la consommation de NaOH passe de 1200 - 1400 à 800 - 900 kg par tonne de concentré. La taille des particules et l'agitation peuvent également jouer un rôle important. Par exemple, dans la décomposition de la monazite, des travaux mettent en jeu une granulométrie de 43 μm et précisent que l'agitation doit être suffisante pour limiter la résistance au transfert de masse autour des particules. La granulométrie a également un impact sur le temps de réaction. De plus, l'augmentation de la température de réaction améliore la dissolution ultérieure des $TR(OH)_3$ dans l'acide chlorhydrique [47].

Pour réduire les coûts et améliorer la sécurité de fonctionnement, un procédé a été développé dans les années 1980 par l'Institut Général de Recherche de Pékin sur les métaux non ferreux, qui consiste à utiliser le chauffage par électrode. Cela a permis de réduire le temps de réaction de décomposition jusqu'à 2 heures (au lieu de 6 - 12 h) et de diminuer la consommation de NaOH dans le procédé [3].

2 Extraction des TR à partir des ressources secondaires (recyclage des TR)

Des procédés d‘hydrométallurgies sont en général utilisés pour traiter les ressources secondaires de TR. Des solutions fortement acides ou basiques permettent une dissolution sélective puis de précipiter les métaux d'intérêt. Les principaux procédés mis en œuvre lors du traitement hydrométallurgique des ressources en terres rares comprennent la lixiviation, l'extraction par solvant, l'échange d'ions et les précipitations, qui varient en fonction des métaux à valoriser.

2.1 Techniques de lixiviation

a) Aimants permanents

Les aimants de TR les plus courants sont basés sur des alliages néodyme-bore (aimants NdFeB). 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 [53], [54]. Plusieurs solutions de lixiviation présentées dans le tableau 1.9, ont été étudiées pour extraire les TR à partir des aimants permanents, notamment les acides nitrique, sulfurique, chlorhydrique et le chlorure d‘ammonium.

b) Batteries NiHM

De nombreux produits électroniques sont alimentés par des batteries rechargeables. L'un des types de batteries rechargeables le plus efficace est la batterie NiMH. Ce sont les « piles rechargeables » de type AA et AAA généralement utilisées dans les applications domestiques, les outils électriques et les véhicules électriques hybrides (HEV). Elles ont essentiellement remplacé les batteries nickel-cadmium en raison de leurs avantages technologiques et environnementaux. Le cadmium hautement toxique a été remplacé par un mélange de métaux (alliage mischmétal), essentiellement par le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, qui sont moins nocifs [55]. Plusieurs méthodes hydrométallurgiques pour la récupération du nickel, du cobalt et des métaux de terres rares

des batteries NiMH, utilisant des procédés de lixiviation avec HCl et H_2SO_4, sont résumées dans le tableau 1.10.

Tableau 1.9 : Résumé des techniques de lixiviation des aimants permanents (*adapté*) [51]

Solution de lixiviation	Description	Référence
HNO_3	Les déchets d'aimants Nd-Fe-B sont dissous dans de l'acide nitrique, suivi de l'addition de HF qui conduit à la formation d'un sel double de néodyme-fluorure de fer. Ce sel est ensuite séché et réduit par voie calciothermique à l'état métallique.	[56]
H_2SO_4	Un procédé a été développé pour séparer les terres rares des aimants Nd-Fe-B où 1 kg de ferraille magnétique est dissous dans 10 L de H_2SO_4 2 M. 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.	[57]
HCl	Une lixiviation sélective du néodyme est effectuée à partir des aimants Nd-Fe-B, en utilisant une solution de HCl 0,02 mol L^{-1} dans une autoclave à 180 °C permettant la lixiviation de plus de 80 % de Nd avec Dy. Les aimants Nd-Fe-B revêtus de Ni sont traités aussi avec une solution aqueuse contenant du HCl 3 M et de l'acide oxalique 0,2 N. 99 % du Nd présent est récupéré sous forme d'oxalate de néodyme.	[58], [59]
NH_4Cl	L'extraction de métaux de terres rares à partir d'aimants de Nd-Fe-B par chloration avec NH_4Cl est étudiée. La phase primaire de $Nd_2Fe_{14}B$ a été sélectivement convertie en $NdCl_3$ avec des résidus solides de fer par chloration à 300 °C pendant 3 h.	[60]

Tableau 1.10 : Résumé des techniques de lixiviation des batteries NiMH (*adapté*) [51]

Solution de lixiviation	Description	Référence
HCl	Les déchets des batteries sont dissous dans une solution de HCl 2 M. Les métaux sont précipités à pH 12 par addition d'une solution de NaOH 2 M à température ambiante.	[61]
	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 pour la dissolution des terres rares qui sont en outre précipitées sous forme de phosphates par addition d'acide phosphorique.	[57]
	Une lixiviation des métaux de batteries NiMH effectuée à 95 °C permet de récupérer 99 % des TR dans une solution d'HCl (4 M). Les métaux de TR sont ensuite extraits en utilisant du D_2EHPA à pH 2,5.	[62]
H_2SO_4	Une séparation sélective des TR est effectuée par précipitation du sulfate double de TR sodique. Une lixiviation en utilisant de l'H_2SO_4 2 M à 20 °C est réalisée. Cette lixiviation permet de récupérer environ 80 % des TR contenues dans les batteries NiMH usées.	[63]
	Une méthode d'extraction et de séparation basée sur la lixiviation des batteries NiMH avec du H_2SO_4 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 P_2O_4.	[64]

2.2 Techniques de séparation

a) Extraction par solvant (SX)

L'extraction des terres rares par solvant permet de séparer les différents groupes de terres rares du lixiviat. En fonction du procédé, certains producteurs de terres rares primaires peuvent choisir de vendre un produit mixte intermédiaire ou d'effectuer différentes séparations en aval pour produire des sels de terres rares ou des oxydes séparés. La séparation individuelle de chaque élément de TR est difficile à réaliser, en raison de leurs propriétés physiques et chimiques très proches.

Des procédés de séparation basés sur l'extraction par solvant ont été développés pour produire des solutions de TR de haute pureté. Avant l'avènement de l'extraction par solvant à l'échelle industrielle dans les années 1960, la technologie d'échange d'ions était la seule qui pouvait être mise en œuvre pour séparer les terres rares en quantités importantes [52]–[54].

Dans les procédés SX, la séparation des terres rares est réalisée à partir de solutions acide / alcaline contenants des impuretés telles que Ca^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} et Pb^{2+}, qui influent sur la qualité des produits formés et peuvent être éliminées en utilisant un procédé de précipitation. Le tableau 1.11 résume les différents agents d'extraction utilisés pour l'extraction des terres rares.

Tableau 1.11 : Agents utilisés pour l'extraction des terres rares par solvant

Extractant	Nom	Application	Référence
D2EHPA	Acide di-2-ethylhexyl phosphorique	TR phosphoriques, en solution sulfate	[68]–[70][71]
Cyanex 272	Acid di-2,4,4,-trimethylpentyl phosphinique	TR trivalents en solution de nitrate	[62]–[64] [74]
TBP	Tri-n-butyl phosphate	Tous les lanthanides, en solution de nitrate	[75]–[77]
Aliquat 336	Chlorure tri-octyl methylammonium	Tous les lanthanides sauf Ce, en solution de chlorure	[78]–[80]
Kelex 100	7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline	La, Ce, Nd, Pr en solution de nitrate ou chlorure	[81]–[83]
PC 88A	Acid 2-Ethylhexyl phosphonique mono 2-ethylhexyl ester	Dy et Tb en solution de chlorure	[69], [84], [85] [71]

b) Séparation par échange d’ions

L‘échange d‘ions est un procédé dans lequel les ions d‘une solution de terres rares sont adsorbés sur un solide (généralement une résine synthétique).

Avant 1960, l'échange d‘ions était le seul moyen pour séparer les terres rares mais actuellement ce procédé est uniquement utilisé pour extraire de petites quantités de TR hautement purifiées [86]. Au cours du procédé, différentes résines cationiques ou anioniques sont employées en fonction du composant de la solution aqueuse, en batch ou en continu, pour extraire les TR dans les solutions à faible concentration.

La solution purifiée obtenue après séparation peut être encore traitée pour obtenir un produit à plus haute valeur sous forme de sels pour certaines applications industrielles. Ce procédé permet d‘obtenir des TR très pures (99,99 %). L‘application des résines échangeuses d'ions élimine l'exigence d'une unité de séparation solide / liquide coûteuse comme dans le cas des procédés SX [87].

Des études effectuées pour extraire des métaux de terres rares à l'aide de différents types de résines échangeuses d'ions telles que Tulsion CH-96, Tulsion CH-93, T-PAR, IR-120P, N - methylimidazolium, Amberlite XAD-4, sont présentées dans le tableau 1.12.

Tableau 1.12 : Résines échangeuses d‘ion utilisées pour la séparation des terres rares (*adapté*) [51]

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.	[88]
IR-120P	Récupération de Y et des terres rares à l'aide d‘une électroélution d'une résine polymèrique échangeuse de cations IR- 120P en milieu chlorure.	[89]
N-methylimidazolium	Résine échangeuse d'anions utilisée pour l'adsorption de Ce (IV) à partir du milieu d‘acide nitrique en le réduisant en Ce (III).	[90]
Tulsion CH-93	Extraction solide-liquide de Gd en milieu acide phosphorique à l'aide d'une résine d'acide minophosphonique, Tulsion CH- 93.	[91]
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 adsorbés sont élués par une solution HCl à 2 M.	[92]

2.3 Précipitation des TR

Dans la plupart des procédés développés, la précipitation des TR est une étape essentielle. Pour cela, le choix de l'agent de précipitation est très important car il influe directement sur le rendement du solide en TR obtenu ainsi que sur sa pureté. Les études sur les lanthanides concernant la solubilité et la précipitation fractionnée mettent en jeu différentes formes telles que : oxalate, bromate, sulfate et hydroxyde. Ces études indiquent différents ordres de précipitations préférentielles [51]. Le tableau 1.13 résume des travaux concernant la précipitation des TR à l'aide de différents réactifs.

Tableau 1.13 : Agents de précipitation utilisés dans différents procédés d'extraction des TR

Réactif	Description	Référence
Hydroxyde de sodium	Utilisé dans le procédé de récupération des TR à partir des batteries NiMH. Une extraction totale de 99 % des TR est obtenue après une précipitation sélective avec de l'hydroxyde de sodium à un pH inférieur à 2. Une lixiviation séquentielle est au préalable réalisée par l'acide sulfurique. Un précipité composé de lanthane et de sulfate de cérium est produit.	[93]
Hydroxyde d'ammonium	L'hydroxyde et l'oxyde de lanthane sont préparés par le procédé de précipitation à température ambiante. Le nitrate de lanthane est dissous dans l'eau et de l'ammoniac 2 M est ajouté goutte à goutte pour précipiter le lanthane jusqu'à un pH porté à 10 environ.	[94]
Sulfate de sodium	Un mélange de TR sulfate double est produit à 50 °C en utilisant 1,25 fois la quantité stœchiométrique de Na_2SO_4. La récupération des TR à double teneur en sulfate est > 90 % avec une quantité mineure d'autres impuretés.	[95]
Mixte hydroxyde-oxalate	Le filtrat obtenu par lixiviation du pré-concentré de bastnaésite calciné, avec un pourcentage de dissolution de 89 % des TR, est séparé du résidu. 93,6 % des TR sont précipités à l'aide d'un mélange d'hydroxyde et d'oxalate puis calcinés à 900 °C pendant 2 h pour obtenir les oxydes.	[96]
Acide oxalique	C'est l'agent le plus souvent utilisé comme réactif dans la séparation et / ou la chélation des terres rares. Il forme des chélates de TR relativement forts, ce qui est justifié par leur constante de stabilité importante (tableau 1.14). Cette précipitation est dans la plupart des cas suivie d'une calcination à des températures élevées allant jusqu'à 1000°C pour obtenir des oxydes de TR.	[26], [51], [97], [98]

Tableau 1.14 : Contantes de stabilité des oxalates de TR [99]

	Log K (25 °C, i = 0)					
	La	**Ce**	**Nd**	**Pr**	**Y**	**Sm**
Ox_3TR_2	28,23	29,33	31,11	25,79	26,19	28,06
$OxTR^+$	6,00	6,19	6,41	6,28	6,75	6,64
Ox_2TR^-	9,55	9,98	10,51	10,27	11,01	11,07

3 Procédé hydrométallurgique de valorisation des TR à partir des résidus de bauxite (boue rouge)

La boue rouge (BR) ou résidu de bauxite, est un déchet solide potentiellement valorisé, issu du procédé d'extraction d'aluminium à partir des minerais de bauxite avec une réserve de plus de 2,7 milliards de tonnes dans le monde. Compte tenu de la hausse du prix du minerai de fer et de la rareté de l'approvisionnement en terres rares dans le monde, la récupération de ces éléments de la boue rouge est importante pour résoudre les problèmes associés à ces déchets solides [100].

Toutes les terres rares se retrouvent dans le résidu de bauxite lors du traitement de la bauxite par le procédé Bayer, car ces éléments sont associés à des minéraux de fer et de titane qui restent inchangés [101]. Les concentrations les plus élevées de terres rares peuvent être trouvées dans la boue rouge produite à partir de bauxites de Moengo au Suriname, avec des concentrations de scandium atteignant 1700 ppm [102]. Ces concentrations de scandium sont beaucoup plus élevées que son abondance moyenne de 22 ppm dans la croûte terrestre et indiquent un enrichissement significatif du scandium dans les résidus de bauxite.

Pour ces raisons, la récupération du scandium de la boue rouge pourrait présenter un intérêt économique élevé [103]. Il existe de nombreuses études sur l'extraction de terres rares, et de scandium en particulier, à partir de résidus de bauxite. Les deux approches principales sont soit des organigrammes purement hydrométallurgiques soit une combinaison de procédés pyrométallurgiques et hydrométallurgiques [104]. Le but des procédés hydrométallurgiques est de lixivier sélectivement les métaux mineurs des résidus de bauxite. Il a été découvert que les terres rares sont facilement relargables à partir de résidus de bauxite par des acides minéraux dilués, tandis que les éléments majoritaires comme le fer ne peuvent être lessivés de la bauxite dans les mêmes conditions expérimentales [105]. Une étude comparative de la lixiviation avec différents acides (HCl, HNO_3 ou H_2SO_4) a montré que HNO_3 (0,5 M) est le meilleur lixiviant et que le processus de lixiviation peut être effectué à des températures et pressions ambiantes [106]. Un procédé de lixiviation avec HNO_3 dilué a été réalisé à l'échelle pilote et optimisé pour la récupération du scandium à partir des résidus de bauxite (figure 1.4) [43].

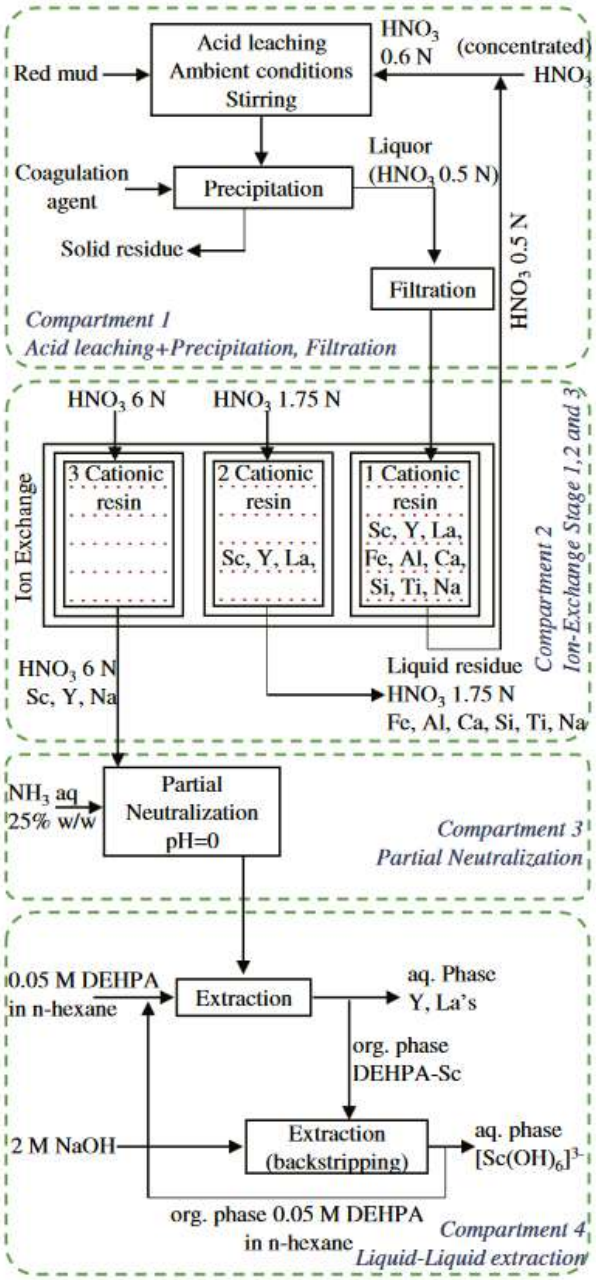


Figure 1.4 : Schéma du procédé mis en œuvre pour la récupération du scandium à partir de résidus de bauxite par une méthode de lixiviation HNO_3 [43]

Le mélange de BR est agité avec de l'acide nitrique dilué (HNO_3, 0,6 N) sous température et pression élevée (lixiviation acide). Pendant cette étape, le contenu alcalin est neutralisé par la solution acide dont la normalité diminue jusqu'à 0,5 N. Les lanthanides sont transférés vers la phase liquide avec une efficacité allant de 50 % à 75 % selon l'élément étudié. Après la phase d'agitation, un agent de coagulation est ajouté permettant la précipitation rapide des particules solides. Ensuite, la phase liquide est directement dirigée vers une unité de filtration. Le filtrat passe ensuite à travers une colonne contenant une résine

cationique fortement acide sous la forme hydrogène (Purolite C-100H), résultant en la rétention quantitative des cations. Dans la seconde étape du procédé d'échange d'ions (échange d'ions n° 2), HNO_3 1,75 N traverse la résine cationique et élue les éléments principaux de la résine, laissant Sc, Y et les lanthanides dans la colonne. La troisième étape du procédé d'échange d'ions est l'élution d‘Y, de Sc et des lanthanides en utilisant HNO_3 6N. Par la suite, l'effluent de la troisième étape est partiellement neutralisé jusqu'à pH = 0, par l'addition d‘une solution ammoniacale. La solution acide finale (pH 0) est transférée dans un mélangeur-décanteur, où elle est mélangée à contre-courant avec une solution 0,05 M de DEHPA dans le n-hexane. Le Sc extrait dans la phase organique est ensuite récupéré avec du NaOH 2 M (c'est-à-dire, phase organique à phase aqueuse 1:1) avec une durée de contact d'au moins 5 minutes. Par conséquent, une solution alcaline du complexe scandium $[Sc(OH)_6]^{3-}$ est produite, et la phase organique contenant le DEHPA / n-hexane est recyclée. La solution aqueuse riche en Sc conduit, par l'utilisation de procédés appropriés, à l'oxyde de scandium ou au Sc métallique.

Pour conclure, le recyclage des TR à partir des ressources secondaires offres de grandes opportunités aux pays n‘ayant pas de ressources primaires. Les différents procédés développés se basent sur des étapes de lixiviation acide ou basique selon le type de ressources traitées, suivies d‘une étape de précipitation pour produire un solide de TR utilisables pour des applications variantes. Il est clair qu'en plus d'atténuer certains risques d'approvisionnement, le recyclage des TR peut minimiser les problèmes environnementaux liés à leur extraction et traitement. Des technologies innovantes et rentables, qui réduisent considérablement l‘impact environnemental de l‘ensemble des flux de recyclage par rapport à la voie d‘extraction primaire, devraient être développées. Comme l'a également souligné Grosse (2010), il faut savoir que dans un marché où la consommation mondiale d'une ressource augmente de plus de 1 % par an, le recyclage des terres rares ne peut pas remplacer l'extraction primaire des minerais, mais peut la compléter [107].

III. La phytoremédiation

1 Introduction

Les activités minières ont un impact très important sur l‘environnement, en particulier à cause de la destruction de sites naturels, de l'érosion des sols et de catastrophes liées aux effluents du traitement des minerais. Un grand nombre d'études porte sur la géochimie des métaux lourds et métalloïdes dont leurs effets toxiques ont été bien compris dans les zones minières, tels que As et Hg, alors que moins de recherches ont prêté l‘attention au comportement des terres rares [108], [109]. Cependant, plusieurs études ont eu lieu au cours des dernières années, en raison de l‘utilisation grandissante des TR dans une grande variété d‘applications. Plusieurs chercheurs ont montré les effets nocifs et les risques des TR sur la santé humaine [10].

Ainsi, la contamination des sols due à la diffusion des TR à partir de nombreuses sources peut menacer la santé humaine, par le transfert vers des organismes, y compris les plantes comestibles, et la faune du sol. Par conséquent, l‘étude de la décontamination des sols devient une nécessité afin de minimiser l‘impact des TR sur l‘écosystème. Ceci était un travail difficile par rapport au coût et à la complexité des techniques jusqu‘à ce que le concept de la « phytoremédiation » ait été suggéré par Chaney en 1983 [4].

2 Phytoremédiation

La phytoremédiation utilise des plantes pour éliminer les polluants de l'environnement. C‘est une technologie relativement récente pour laquelle les recherches ont surtout été menées au cours des deux dernières décennies (à partir de 1990). L'utilisation de plantes hyperaccumulatrices de métal pour « nettoyer » le sol et l'eau contaminés par des métaux toxiques est la technologie qui se développe le plus rapidement dans le panel de solutions plus respectueuses de l‘environnement apportées par la phytoremédiaiton. Cette dernière comprend : a) la phytoextraction, b) la rhizofiltration, c) la phytostabilisation, d) la phytovolatilisation et e) la phytodégradation (figure 1.5).

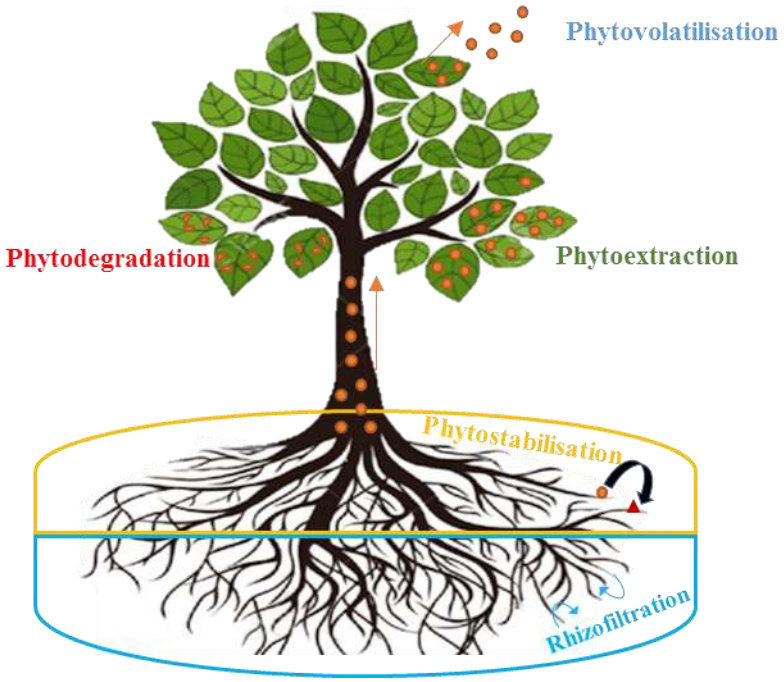


Figure 1.5 : Schéma illustrant les différentes catégories de la phytoremédiation : ● Polluant ; ▲ Agent stabilisateur

a) Rhizofiltration

La rhizofiltration est l'élimination des polluants à partir des eaux contaminées de surface ou des eaux usées par les plantes [110]. En rhizofiltration, les contaminants sont absorbés ou adsorbés par les racines et donc leur mobilité dans les eaux souterraines est minimisé.

b) Phytostabilisation

La phytostabilisation est un sous-processus de phytoremédiation, dans lequel les racines des plantes immobilisent les contaminants en les liant aux particules du sol. Les polluants sont ainsi stabilisés dans la rhizosphère [111]. Pour certains métaux, la toxicité varie selon le degré d'oxydation (c'est le cas par exemple pour le chrome). Par une sécrétion d'enzymes redox spéciales, les plantes peuvent convertir les métaux à une forme relativement moins toxique et diminuer ainsi le stress lié à la présence du métal [112].

c) Phytoextraction

Lors de la phytoextraction, la plante prélève les polluants (organiques ou minéraux) par ses racines. Ils sont transférés dans les parties aériennes où ils sont séquestrés dans les feuilles. Pour les métaux, des plantes particulières, décrites plus loin, sont dites « hyperaccumulatrices » : elles sont capables d‘absorber jusqu‘à mille fois plus de métaux que les autres espèces végétales [4]–[6].

d) Phytovolatilisation

La phytovolatilisation correspond à l'absorption de polluants provenant du sol par les plantes, à leur conversion en forme volatile et à leur libération subséquente dans l'atmosphère. Cette technique peut être utilisée pour les polluants organiques et certains métaux lourds comme le mercure et le sélénium. Toutefois, son utilisation est limitée par le fait qu‘elle ne supprime pas totalement le polluant ; il est seulement transféré d'un compartiment environnemental (sol) à un autre (atmosphère), à partir duquel il peut être redéposé [113].

e) Phytodégradation

Les plantes peuvent accumuler des xénobiotiques organiques provenant des environnements pollués et de les détoxifier par leur activité métabolique [114]. Par conséquent, la phytodégradation est la dégradation des polluants organiques par les plantes à l'aide d‘enzymes telles que la déshalogénase et l‘oxygénase. Elle ne dépend pas de microorganismes de la rhizosphère. Elle ne s‘applique pas à la décontamination de métaux lourds.

3 Plantes hyperaccumulatrices

3.1 Définition

Les plantes qui ont une capacité importante à accumuler des concentrations élevées de métaux dans leurs tissus, dans leur habitat naturel, sont dites des plantes « hyperaccumulatrices » [115]. La définition la plus courante de plante hyperaccumulatrice répond à l'exigence suivante [116]–[118] : les plantes normales (non-hyperaccumulatrices) ne

supportent pas des concentrations élevées en métal mais certaines espèces ont développé des aptitudes à les accumuler dans leurs parties aériennes à des concentrations 10 à 1000 fois supérieures aux autres plantes. Les seuils d'hyperaccumulation varient en fonction du métal considéré : 100 mg kg^{-1} de biomasse sèche pour le cadmium, 300 mg kg^{-1} pour le cobalt, 1000 mg kg^{-1} pour TR, Al, Ni, As et Pb, 3000 mg kg^{-1} pour Zn et 10000 mg kg^{-1} pour Mn (tableau 1.15).

Tableau 1.15 : Concentrations élémentaires dans les plantes et seuil d'hyperaccumulation

Eléments	Concentration normale (mg kg^{-1})	Seuil d'hyperaccumulation (mg kg^{-1})	Références
Ni	1,5	1000	[119]
Al	80	1000	[120]
TR	-	1000	[121]
Pb	1	1000	[120]
Zn	50	3000	[122]
Mn	200	10000	[123]
Co	0,2	300	[121]
Cd	0,05	100	[124]

3.2 Types de plantes hyperaccumulatrices

a) Plante hyperaccumulatrice d'aluminium

La phytotoxicité de l'aluminium et la résistance des plantes à l'aluminium ont fait l'objet d'études au cours des dernières décennies, car c'est souvent le principal facteur limitant la productivité des cultures sur les sols acides. Plus de 500 plantes accumulant l'aluminium ont été identifiées par Chenery (1948) parmi 1178 espèces de Ptéridophyte (plante ne produisant ni fleurs ni graines) par le test à l'alumine. Il s'agit d'une méthode semi-quantitative où le réactif de couleur rose-orange tend vers rouge foncé lorsque la teneur en Al dans le tissu testé dépasse 1000 mg kg^{-1} de masse sèche [125].

Une étude a été récemment effectuée pour identifier l'hyperaccumulation de l'aluminium chez 12 familles de Ptéridophytes du nord du Venezuela. Le tableau 1.16 présente les concentrations en aluminium trouvées sur différents sites. Parmi ces plantes, une espèce de fougère, *Dicranopteris* est classée comme hyperaccumulatrice d'aluminium, avec des concentrations entre 1000 et 2400 mg kg^{-1} [126].

Dans la famille des Gleichenaceae, Chenery n'a pas analysé les espèces de *Dicranopteris*. Cependant, dans le genre *Gleichenia*, 65 des 67 espèces analysées étaient des accumulateurs d'Al. Chau et Lo (1980) ont signalé jusqu'à 3900 mg kg^{-1} chez *Dicranopteris linearis* [127].

Tableau 1.16 : Concentration d'aluminium dans les parties aériennes des ptéridophytes dans différentes zones [126]

Espèces	Al (mg kg^{-1})
Lycopodium clavatum	2237
	2921
	2725
Dicranopteris flexuosa	1013
	1538
	2407
Sticherus nudus	3319
	2129
	2842
Cyathea gibbosa	3815
Elaphoglossum sporadolepis	1507
Nephrolepis cordifolia	1632
Thelypteris dentata	782
	619
	291
Blechnum occidentale	481

b) Plantes hyperaccumulatrices de nickel

Le nickel fût le premier élément désigné comme étant hyperaccumulé par les plantes. Plus de 400 plantes hyperaccumulatrices de Ni dans plus de 40 familles ont été recensées dans le monde [121], [128], [129]. Le plus grand nombre d'espèces de plantes hyperaccumulatrices sont connues à Cuba, en Nouvelle-Calédonie et en Asie du Sud-Est [130]. Cependant, les espèces de *Brassicaceae* de la région méditerranéenne sont les plus étudiées [131], [132]. Parmi ces plantes, certaines sont capables d'extraire 1 % de Ni dans leurs parties aériennes, 10 fois plus que le seuil d'hyperaccumulation et c'est pour cette raison que Jaffré et Schmid ont utilisé le terme « hypernickelophores » pour ce genre de plantes (présentées dans le tableau 1.17) [133].

Tableau 1.17 : Espèces de plantes hyperaccumulatrices de Ni : « les hypernickelophores » [134]

Espèces	Distribution native	Ni accumulé (%)	Références
Alyssum spp.	Europe, Turquie, Arménie, Irak, Syrie	1 – 2,5	[135]
Leptoplax spp.	Grèce	1 – 3,5	[136]
Bommuellera spp.	Grèce, Albanie, Turquie	1 – 3	[137]
Buxus spp.	Cuba	1 – 2,5	[138]
Leucocroton spp.	Cuba	1 – 2,7	[138]
Phyllanthus spp	Sud d'Asie, Amérique centrale	2 – 6	[127], [128]
Rinorea bengalensis	Sud-Est d'Asie	1 – 2,7	[129], [130]
Berkheya coddii	Afrique du sud, Zimbabwé	1,1	[143]
Pearsonia metallifera	Zimbabwé	1,4	[144]

c) Plantes hyperaccumulatrices de terres rares

La première découverte de l'accumulation des TR dans les plantes a été signalée par Robinson en 1943 au niveau des feuilles de *Carya cathayensis* [135]. Plus tard, des concentrations élevées en TR ont été reportées dans différentes espèces de plantes, présentées dans le tableau 1.18.

La répartition des terres rares entre les principaux organes des plantes vasculaires diffère considérablement. Cependant, les racines ont généralement les concentrations les plus élevées en TR que les autres organes de la plante. Par exemple, les racines du maïs en culture accumulent des concentrations de lanthane de 20 à 150 fois supérieures aux tiges [145].

Tableau 1.18 : Plantes hyperaccumulatrices de TR (mg kg^{-1})

Nom	Famille	Concentration en TR	Références
Dicranopteris dichotoma	Gleicheniaceae	3358	[146]
Carya cathayensis	Juglandaceae	2296	[147]
Carya tomentosa	Juglandaceae	1350 (cendres)	[148]
Blechnum orientale	Blechnaceae	1022	[146], [149]
Anemone nemorosa	Ranunculaceae	956	[150]
Cyclosorus dentatus	Thelypteridaceae	410	[146]

De nombreuses études ont montré une diminution des concentrations de terres rares dans l'ordre : racine > feuille > tige > grain de fruits dans une variété de cultures comme le maïs, le blé, le riz et le paprika. Dans des arbres comme ceux qui produisent par exemple des agrumes, les plus fortes concentrations de terres rares se trouvent généralement dans les racines. Il en va de même dans sept espèces d'arbres tropicaux, où les TR sont également accumulées dans les racines tandis que le cérium tend à être concentré dans l'écorce [150]. En ce qui concerne la distribution des TR dans la fougère *Dicranopteris dichotoma*, les concentrations de La, Ce, Nd et Dy sont dans l'ordre feuille > racine > tige tandis que celles du Pr, Sm, Eu, Gd, Ho et Y sont dans l'ordre racine > feuille > tige [11]. La distribution s‘avère ainsi dépendre des éléments.

Parmi les plantes identifiées, *Dicranopteris dichotoma* est celle qui accumule le plus de TR dans les zones minières de la Chine, ce qui a fait de cette plante un matériau idéal pour l'étude du comportement des TR dans les plantes pendant de nombreuses années [10].



Figure 1.6 : Photo de *D. dichotoma* prise dans les zones minières de Jiangxi (Chine)

En Chine, Li *et al* (1992) ont d‘abord signalé l‘accumulation des TR dans *D. dichotoma* au sud de la province de Jiangxi (figure 1.6) et ont rapporté leur répartition dans les différentes parties de cette plante [151].

i. Transfert des TR vers les parties aériennes

Les TR sont transférées vers les parties aériennes sous forme soluble. Les concentrations et les modèles de distribution sont contrôlés par l‘adsorption de la paroi cellulaire et la précipitation du phosphate. Ce processus détermine également en partie le fractionnement des TR dans les parties aériennes. Le transfert d'ions métalliques vers les parties aériennes est principalement effectué à travers le xylème [152]. La valeur du pH de la

sève est d'environ 6 et cette dernière contient une grande quantité de phosphate. Les cellules du xylème ont de fortes capacités d'échange de cations. Ces facteurs peuvent fortement entraver le transport des ions lourds dans le xylème. Par conséquent, la combinaison avec un ligand (acides organiques et acides aminés) est un moyen idéal pour les terres rares à se transférer vers les organes aériens [153]. Le tableau 1.19 présente les acides et les ligands favorisant le transport des TR et d'autres métaux vers les parties supérieures des plantes.

Tableau 1.19 : Acides et ligands favorisant le transport des TR et d'autres métaux vers les parties supérieures des plantes

Nom	Plante	Eléments transférés	Référence
Acide aspartique	*P. americana*	TR	[154]
Acide glutamique	*P. americana*	TR	
Histidine	*D. dichotoma*	TR	[155]
	A. lesbiacum	Ni	[156]
	T. caerulescens	Zn	[157]
Acide citrique	*D. dichotoma.*	TR	[158]
Acide malique	*D. dichotoma.*	TR	[155]

Shan *et al*. (2003) ont trouvé une augmentation des TR dans les feuilles de fougère amendées avec de l'histidine et ont suggéré que l'histidine libre est impliquée dans l'absorption et la translocation des TR des racines vers les feuilles [155]. Il a également été rapporté que l'acide aspartique, l'asparagine et l'acide glutamique peuvent être liés au transport du lanthane et de l'yttrium au niveau du xylème dans *Phytolacca americana* [154].

ii. Phytodisponibilité des TR dans *D. dichotoma*

La phytodisponibilité d'un élément-trace peut être définie comme la quantité d'élément qui peut être transférée (« prélevée ») dans la plante durant son développement [159]. Elle est la résultante d'un ensemble de processus successifs qui contribuent au transfert de l'élément de la phase solide du sol à la solution du sol, puis aux tissus de la plante. Plus la concentration d'un élément (sous une forme chimique absorbable par la plante) est importante dans la solution du sol, plus la plante peut prélever cet élément. Une partie des éléments peut pénétrer réellement dans les cellules des racines par des voies plus ou moins spécifiques et plus ou moins régulées. Dans ce cas, il s'agit d'une réelle absorption, qui permet aux éléments-traces de migrer dans le végétal vers d'autres organes.

Zhang *et al.* (2008) ont découvert que la biodisponibilité des nutriments et des ions dépend en grande partie des propriétés physico-chimiques et des caractéristiques biologiques des sols, notamment le processus dynamique dans la rhizosphère. Par conséquent, les changements dans la rhizosphère provoqués par la croissance des racines peuvent être un facteur important causant les fractionnements de TR [146]. Par exemple, les sécrétions du système racinaire peuvent contenir certains acides organiques simples et acides aminés (histidine, acide citrique, acide glutamique). Ces acides favorisent non seulement la désorption des TR présentes dans le sol, mais aussi influencent leur diffusion vers la surface des racines en formant des complexes.

D‘autre part, des résultats obtenus par Yang *et al* (1999) montrent que l'EDTA favorise la désorption des terres rares [160]. Avec l'augmentation de la concentration d'EDTA, la quantité des TR dans le sol a augmenté de façon remarquable. Lorsque la concentration d'EDTA atteint 200 mg kg^{-1} de sol, la quantité désorbée est multipliée par 2 en comparaison au sol témoin (sans EDTA). Ces résultats montrent que l'EDTA est en compétition avec les colloïdes du sol pour former un complexe TR-EDTA [160]. Ce processus a un effet sur la biodisponibilité de chaque élément de TR.

iii. Caractéristiques de fractionnement et biodisponibilité des TR dans les plantes

Plusieurs chercheurs chinois ont travaillé sur les caractéristiques de fractionnement des TR aux niveaux des molécules végétales et des cellules. L'association des TR avec certaines macromolécules biologiques (protéines, polyoses et ADN) dans les feuilles de *D. dichotoma* a été observée, mais sans savoir s‘il s‘agit d‘une association sélective [161].

Wyttenbach *et al.* (1998) ont suggéré que les types et les concentrations de matières organiques et de ligands dans la rhizosphère peuvent être les principaux facteurs provoquant les modes de distribution et les niveaux de fractionnement des TR dans diverses plantes [162]. En se basant sur une étude sur 6 espèces de plantes, ils ont également constaté que les profils de distribution des terres rares dans les plantes sont différents de ceux des sols. À l'exception de l'épinette de Norvège, les caractéristiques de l'enrichissement en terres rares légères et de l‘anomalie négative en Ce ont été observées chez les plantes [161]. Le tableau 1.20 présente les différentes espèces de plantes sur lesquelles les caractéristiques du fractionnement des TR ont été étudiées. Ces études montrent que le fractionnement et la disponibilité des TR dépendent principalement de l‘espèce de plante. Par exemple, *D. dichotoma* est connue par sa

capacité à accumuler les TR légères, alors que *Phytolacca americana* peut accumuler les lourdes. Une répartition des TR est identifiée chez *Triticum aestivum*, qui accumule les légères au niveau des racines alors que les lourdes sont transportées vers les feuilles.

Tableau 1.20 : Caractéristique du fractionnement des TR dans les plantes [161]

Plantes	Caractéristique du fractionnement (par rapport au milieu de croissance)	Référence
Pinea abies	Anomalie négative en Ce Enrichissement en TR légères	[162]
Albie alba		
Acer pseudoplatanus		
Hedera helix		
Rubus fruticosus		
Dryopteris filix-mas		
Pinus massonian	Anomalie négative en Ce Enrichissement en TR légères dans les parties aériennes	[118], [163]
Cymbopogon tortilis		
Dicranopteris dichotoma		
Blechnum orientale		
Populus sieboldii		
Thea sinensis		
Delisea fimbriata		
Triticum aestivum	Anomalie positive en Eu Enrichissement en TR lourdes	[164]
Phytolacca americana	Enrichissement en TR lourdes	[7]
Oryza sativa	Anomalie positive en Eu et Tb au niveau des racines et parties aériennes	[165]
Triticum aestivum I.	TR légères (racines) ; TR lourdes (feuilles)	[163], [166], [167]

IV. Agromine

1 Introduction

A l'origine, l'objectif principal de l'application de la phytoextraction était la dépollution des sols contaminés permettant la réhabilitation des sites et des sols pollués [168]. Actuellement, le domaine s'intéresse de plus en plus à cultiver des plantes hyperaccumulatrices pour valoriser les métaux accumulés ayant une valeur économique importante. Il a été démontré par une analyse de cycle de vie que cela représente une grande diminution des impacts par rapport à l'industrie extractive classique [169]. Ces enjeux économiques et environnementaux ont conduit à la création d'un nouveau concept appelé « Agromine ». Il s'agit d'une phytotechnologie qui vise à développer une chaîne de transformation pour produire des métaux *via* les plantes comme opération de concentration (figure 1.7).

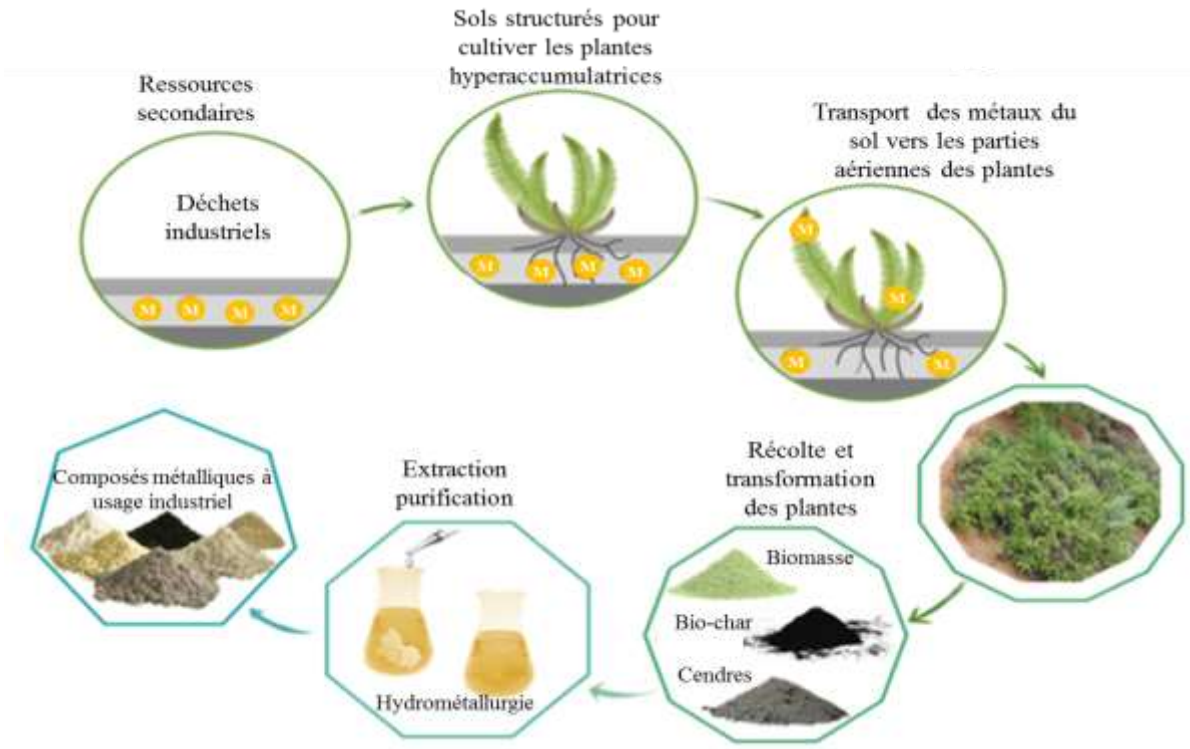


Figure 1.7 : Schéma représentant la chaine de transformation pour produire des métaux par l'agromine

Dans un premier temps, cette chaîne consiste à élaborer de nouvelles pratiques agronomiques pour sélectionner les meilleures plantes hyperaccumulatrices permettant d'optimiser les rendements d'extraction des métaux valorisables du sol et de maximiser les revenus économiques. Dans un second temps, des procédés hydrométallurgiques sont

développés et optimisés pour transformer la biomasse en composés métalliques commercialisables. L‘efficacité de l‘agromine dépend, en fin de compte, de la quantité de métaux qui s'accumulent dans la biomasse récoltée ainsi que du taux de biomasse qui peut être cultivé par an (ou par saison).

A ce jour, les hyperaccumulateurs de métaux lourds tels que Ni, Zn, ou Cd ont fait l'objet d'études intensives, mais une attention moindre a été accordée à l'étude des mécanismes d'accumulation des terres rares et du potentiel de l‘agromine de ces éléments. Pourtant, des études montrent la capacité de certaines plantes à accumuler les TR à des teneurs élevées notamment *D. dichotoma* avec des avantages très importants au niveau de sa résistance aux éléments toxiques et sa capacité de se propager asexuellement et de disperser sa population horizontalement par le stolon dans le sol riche en TR [7].

Comme aucune étude de transformation de cette biomasse n‘a été trouvée dans la littérature, l‘agromine du nickel est abordée dans la suite. Cela permettra par la suite d‘avoir un point de comparaison sur l‘application de ce concept pour les TR, notamment pour le développement des procédés hydrométallurgiques pour la récupération et la valorisation des métaux à partir de la biomasse.

2 Agromine du nickel

Une des applications les plus prometteuses de l'agromine est le nickel. Plus de 400 plantes de Ni ont été identifiées. En effet, des stratégies agronomiques ont été développées notamment pour *Alyssum murale*. pour atteindre des rendements de plus de 100 kg de Ni par hectare dans des conditions extensives ou même jusqu'à 200 kg dans des conditions agricoles intensives [119], [122]. Une autre raison pour laquelle l'agromine du Ni est intéressante est liée à la valeur relativement élevée des produits de ce métal par rapport à ceux de Cd, Zn et Cu par exemple. Pour cela, l‘agromine du Ni a reçu une attention significative et des procédés pour la récupération du nickel à partir d‘*A. murale* ont été développés [8], [9], [170]–[173].

2.1 Extraction nickel à partir des cendres d’*A. murale*

La quasi-totalité des voies de récupération du Ni, via l‘hyperaccumulateur *A. murale*, passe par une étape de combustion. Cette dernière est une étape avantageuse permettant à la fois d‘éliminer la matière organique, de produire de l‘énergie et de concentrer les éléments

d'intérêts [9], [174]–[176]. L'extraction du nickel à partir des cendres d'*A. murale* a été largement exploitée. Dans ce contexte, un brevet a été déposé pour la production d'un sel de nickel de haute valeur (ANSH, ammonium nickel sulfate hexahydraté) (figure 1.8) [177]. Tout d'abord, une lixiviation des cendres est effectuée, permettant de libérer le nickel en solution. Une étude a montré que la lixiviation des cendres avec une solution $H2SO_4$ 2 M à 95 °C pendant 2 heures permet l'extraction de 96 % du nickel [178]. Afin de minimiser la consommation d'acide utilisé pour cette étape des rinçages à l'eau sont effectués au préalable, permettant l'élimination des impuretés solubles dans ce milieu, notamment le potassium. Le lixiviat contenant le nickel est ensuite neutralisé et partiellement évaporé pour obtenir une solution concentrée adaptée à la purification et à l'affinage ultérieur d'un produit final.

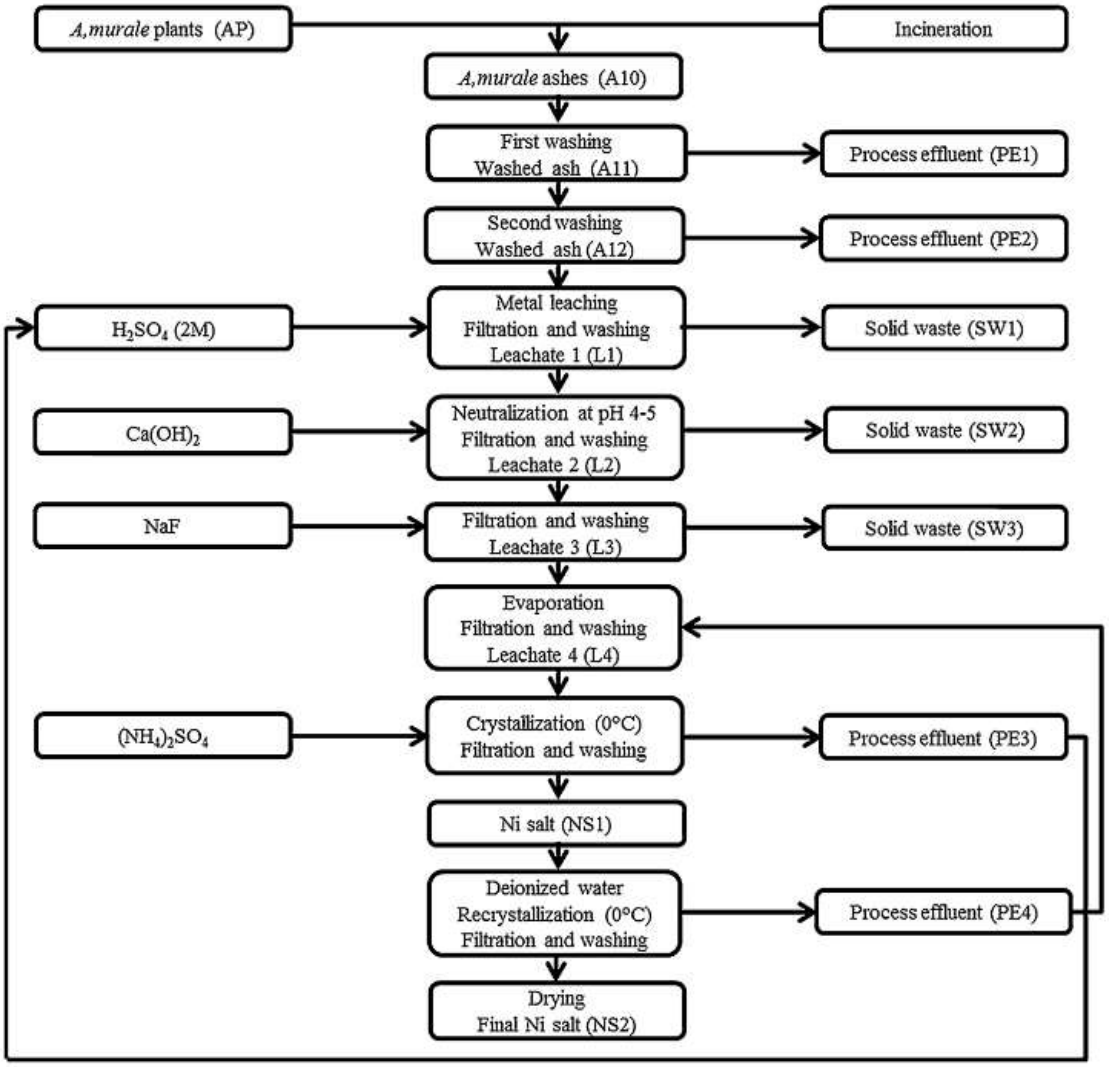


Figure 1.8 : Procédé de production du sel ANSH à partir de cendres de *A.murale* [177]

2.2 Extraction du nickel à partir de la biomasse

a) Solutions de lixiviation de la biomasse étudiées

Afin d'éviter la combustion de la biomasse, des extractions du nickel directement à partir de la biomasse sèche ont été étudiées. Selon Barbaroux *et al.* (2009, 2011), la lixiviation de la biomasse en milieu acide (H_2SO_4 0,5 M) permet d'extraire plus que 97 % du nickel en solution [170], [171].

D'autre part, la lixiviation de la biomasse à l'eau sans l'intervention d'autre agent chimique, montre que le rendement d'extraction du nickel dépend de la nature de la biomasse. Une étude récemment effectuée par Guilpain *et al*. (2018) prouve que le rendement d'extraction de Ni à l'eau, à partir d'*A. murale,* est de 90 %, alors que dans le cas de *R. bengalensis* l'extraction de Ni est beaucoup plus faible avec un rendement de 50 % [179]. Ces résultats montrent que la capacité de Ni à être extrait dépend de la nature des complexants organiques présents dans les tissus végétaux. Dans le cas d'*A. murale*, le Ni est complexé avec des acides carboxyliques à faibles poids moléculaires notamment le malate et le citrate [180]–[183] et le malate dans le cas de *R. bengalensis* [184]. D'autre part, la localisation de ces complexes au niveau de la plante a une influence sur le rendement d'extraction ; chez *A. murale*, le nickel est stocké dans les vacuoles épidermiques qui sont principalement composées d'eau et donc les complexes présents dans ce milieu sont hydrosolubles, ce qui facilite leur extraction à l'eau [183]. Par contre, pour *R. bengalensis,* le nickel est stocké dans le mésophile spongieux qui est plus profond dans les feuilles et les cellules sont séparées les unes des autres par de grands espaces d'air intercellulaires pour que l'oxygène et le dioxyde de carbone diffusent, ce qui rend l'extraction de Ni limitée [184].

Ces études montrent que la matière organique à laquelle les métaux sont liés et leur localisation au niveau des tissus végétaux peuvent avoir un effet sur le rendement d'extraction.

b) Séparation et purification du nickel

Suite à la lixiviation acide d'*A. murale*, plusieurs voies de récupération et de séparation du nickel des autres impuretés présentes en solution ont été testées : la précipitation sélective et la galvanoplastie directe se sont avérées inefficaces pour briser les complexes entre le Ni et la matière organique. Ainsi, la récupération de Ni du lixiviat a été réalisée par

extraction à l‘aide d‘un solvant, une solution de Cyanex 272. Une solution de Ni est obtenue et traitée par un procédé d'électrodéposition pour produire une cathode de Ni avec un taux de récupération de 72 % [170].

Il faut essentiellement retenir qu‘aucune voie de récupération simple directement après extraction depuis la biomasse, avec de très bons rendements, n‘a été développée. Ceci provient du fait que, lors de la phase d‘extraction, une forte quantité de matière organique se dissout également en phase aqueuse et perturbe fortement les équilibres réactionnels classiques. L‘étape de combustion semble plus facile pour mettre ensuite en place les opérations hydrométallurgies classiques.

V. Conclusion du chapitre 1

Les TR font parties des métaux stratégiques grâce à leurs propriétés électroniques, magnétiques, optiques et catalytiques très recherchées dans l‘industrie des nouvelles technologies. En plus d‘être présents depuis longtemps dans les ordinateurs et les téléphones multifonctions, on les retrouve aujourd‘hui dans les aimants à forte puissante surtout dans les éoliennes, dans les lampes fluo compactes, dans les lampes LED, les lampes au laser, dans les batteries des voitures électriques, et plusieurs autres types de batterie rechargeable de nouvelle génération. Les TR n‘existent pas naturellement sous forme métallique ; elles sont toujours incluses dans la structure atomique de certains minéraux notamment les bastnaésites, les monazites et les xénotimes.

Le traitement de ces minéraux pour la récupération des TR implique deux étapes d‘opération. Un traitement physique vise dans un premier temps à enrichir le minerai en séparant les minéraux de TR de la gangue, ce qui permet de les concentrer. Dans un second temps, un traitement chimique permet d‘extraire les TR par différents procédés : extraction par solvant, échange d‘ions ou précipitation chimique afin de produire des composés de TR, principalement des oxydes.

Le risque d‘approvisionnement en TR conduit de nombreux pays à chercher des ressources secondaires pour faire face à leurs besoins en ces éléments. Ces sources sont des déchets de pré-consommation, des résidus industriels (phosphogypses et boues rouges) et des produits en fin de vie contenant des TR (batteries NiMH, aimants permanents, lampes fluorescentes, *etc.*). Les procédés hydrométallurgiques d‘extraction mis en œuvre

comprennent une étape de lixiviation suivie d‘une étape séparative qui peut être une extraction par solvant, une séparation par échange d‘ions et/ou une précipitation. Ces étapes varient selon les TR à produire.

Les activités minières conduisent à de nombreux impacts environnementaux notamment la contamination des sols par ces métaux autour des gisements et leur transfert vers les organismes, notamment les plantes comestibles et la faune du sol. Pour cela, la décontamination de ces sols est devenue une nécessité afin de protéger la santé humaine et de minimiser les impacts sur les écosystèmes. Plusieurs techniques de traitement des sols ont été développées, mais leur complexité et leur coût très élevé ne permettent pas leur viabilité. Face à ces problèmes, la phytoextraction peut, dans une certaine mesure, être la solution. Cette technique respectueuse de l‘environnement consiste à cultiver des plantes dites hyperaccumulatrices ayant une grande capacité à transférer les métaux à partir du sol et à les accumuler dans leurs parties aériennes. Un grand nombre d‘espèces de plantes ont été identifiées comme hyperaccumulatrices pour des métaux spécifiques tels que Ni, Cd, Co, Zn, Al et TR.

Plusieurs chercheurs chinois se sont intéressés à *D. dichotoma* en raison de sa grande capacité à accumuler les TR. Cette plante poussent naturellement autour des zones minières de la Chine, ce qui l‘a rendue un matériau idéal pour l‘étude de comportement des TR dans les plantes. Des études récentes mais limitées sont publiées, montrant les facteurs influençant la disponibilité des TR pour cette plante et les moyens de transfert de ces éléments vers les parties aériennes.

Les objectifs de la phytoextraction ont évolué vers des enjeux à la fois économiques et environnementaux grâce à la valeur économique importante de certains métaux hyperaccumulés. Ceci a conduit à la création de l‘« Agromine ». Cette approche, récemment développée, permet ainsi de dépolluer les sols riches en métaux en utilisant les plantes hyperaccumulatrices tout en recherchant une valorisation de ces métaux. Des procédés hydrométallurgiques sont mis en œuvre afin de récupérer ces métaux accumulés. Ce concept a principalement été appliqué pour la valorisation du nickel issu de l‘hyperaccumulateur *A. murale*. Des procédés hydrométallurgiques ont été développés et ont permis de récupérer le nickel à partir des cendres de cette plante avec des rendements relativement élevés.

L‘application de l‘agromine pour les TR (pour *D. dichotoma* et d‘autres plantes) paraît être prometteuse. Ceci nécessite encore l‘étude de la physiologie de ces plantes, par des outils géochimiques et biomoléculaires, afin d‘obtenir une meilleure compréhension des

mécanismes de fractionnement et d‘accumulation des TR au niveau des plantes. En parallèle, le développement des procédés hydrométallurgiques permettant l‘extraction et la production de métaux de TR est nécessaire. Aucun travail sur le sujet n‘a encore été publié. Ceci fait l‘objet de cette thèse. Il s‘agira d‘étudier les potentialités de la production de TR à partir de *D. dichotoma.*

Chapitre 2 : Caractérisation de *D. dichotoma* - Impact sur la stratégie et les voies d'extractions envisagées

Chapitre 2 : Caractérisation de *D. dichotoma* - Impact sur la stratégie et les voies d'extraction envisagées

1 Introduction

La caractérisation chimique et morphologique de *D. dichotoma* est la clé pour une bonne compréhension de la spécificité de cette plante. Cette compréhension s'avère nécessaire pour élaborer une méthodologie de travail. Dans ce chapitre, les différentes techniques de minéralisation de la biomasse ainsi que les méthodes d'obtention des cendres sont tout d'abord présentées. Dans le cas de ces deux produits de départ (biomasse sèche et cendres), une détermination de la composition élémentaire ainsi que des propriétés morphologiques et structurales sont réalisées à l'aide de différentes techniques. L'identification de tous les éléments présents dans cette plante, à savoir les terres rares mais aussi tous les autres éléments nous conduira alors à une réflexion pour proposer des voies d'extraction qui pourront être étudiées dans le cadre de ce travail.

2 Matériels et méthodes

2.1 Échantillonnage et préparation des plantes

Les échantillons de *D. dichotoma* provenant de Chine (province de Jiangxi) sont répartis dans deux lots (noté lot 1 et lot 2) selon la saison de la récolte. Les sols de cette région sont acides et riches en terres rares. Les plantes ont été récoltées sur des terrils d'une ancienne mine d'extraction par échange ionique de ces éléments. Chaque lot est séché à 70 °C et broyé entièrement (feuilles et tiges) finement à l'aide d'un broyeur à lames (SEB 8100) avant d'être utilisé.

2.2 Incinération de la biomasse

Dans la plupart des procédés de recyclage des métaux à partir de biomasse hyperaccumulatrice, la première étape consiste souvent à effectuer une combustion. Cette technique présente en effet l'avantage d'éliminer la matière organique, ce qui rend le traitement de la matière première plus simple [9], [170]. En général, la combustion de la biomasse se fait entre 450 et 550 °C pendant 3 heures (durée totale du traitement thermique).

C'est la température nécessaire pour éliminer la totalité de la matière organique. Une autre température de 900 °C est testée pour mettre en évidence l'effet de la température sur la composition des cendres. Cette incinération peut être réalisée en présence d'oxygène (combustion), ou sous atmosphère inerte en absence d'oxygène (pyrolyse) dans chaque cas. Afin d'étudier l'influence de l'évolution de la température, des mesures sont réalisées au préalable par thermogravimétrie. Les résultats concernant la pyrolyse sont présentés en annexe 1.

2.3 Minéralisation et analyse de la biomasse et des cendres

Afin d'analyser la composition élémentaire des solides (biomasse, cendre ou précipité) et des liquides obtenus durant les étapes des différents procédés, une minéralisation (ou digestion) est nécessaire. Il s'agit de deux types de minéralisation : acide et alcaline. Pour la digestion acide, deux appareils de minéralisation par ultrason sont utilisés, le micro-onde et l'ultra-onde (figure 2.1).



Figure 2.1 : Appareils de minéralisation utilisés pour la digestion des échantillons :
i) Micro-onde ; ii) Ultra-onde ; iii) Fusion alcaline

a) Minéralisation des échantillons à analyser par ICP-AES

i. Digestion acide des échantillons au micro-onde

Une masse bien déterminée de la biomasse ou des cendres (0,1 - 0,3 g environ) pour chaque échantillon est mise dans des flacons (PTFE) avec 8,5 mL d'acide nitrique (65 %, Sigma-Aldrich) et 1,5 mL d'H_2O_2 (50 %, VWR Chemicals)), ensuite placés au micro-onde de digestion (Milestone StartD Microwave Digestion System, ThermoElectron). Pour les liquides à analyser, le volume requis est de 2 mL auquel 2 mL d'acide nitrique est ajouté. Cet appareil

permet de minéraliser 10 échantillons simultanément (solides ou liquides). Durant la minéralisation, la température augmente pendant 20 min de 20 à 200 °C et se stabilise à cette température pendant 40 min. Les échantillons sont ensuite transférés dans des tubes de 50 mL en complétant le volume avec de l'eau distillée. Une étape de rinçage des flacons PTFE à l'acide nitrique (14,13 M) dilué par deux, est nécessaire après chaque minéralisation.

ii. Digestion acide des échantillons à l'ultra-onde

L'utilisation de l'ultra-onde (Milestone Helping Chemists, ThermoElectron) pour la digestion acide est plus avantageuse que le micro-onde : cet appareil permet de minéraliser 15 échantillons de façon simultanée sans la nécessité d'une étape de rinçage, dans la mesure où les tubes de minéralisation dans cet appareil ne sont utilisables qu'une seule fois. La digestion se fait à 40 bar et la température augmente jusqu'à 300 °C. À la fin du cycle, un dispositif de refroidissement intégré abaisse rapidement la température (contrairement au micro-onde).

Au cœur de l'ultra-onde se trouve une chambre de réaction en acier inoxydable de 1 L revêtue de Téflon, qui sert à la fois de cavité micro-ondes et de réacteur. La masse de l'échantillon solide nécessaire pour une digestion est de 0,1 g à laquelle 5 mL d'acide nitrique est ajouté. Pour les liquides à analyser, le volume requis est de 2 mL et 2 mL d'acide nitrique est ajouté. Les flacons sont placés dans un rack, qui est automatiquement descendu dans la chambre de réaction. La chambre est scellée et pré-pressurisée avec du gaz inerte (argon), qui agit physiquement comme un bouchon pour les flacons, en évitant l'ébullition des solutions et en empêchant la contamination croisée.

iii. Digestion des échantillons par fusion alcaline

Une autre méthode de digestion pour les cendres a été aussi mise en place, la fusion alcaline. Il s'agit d'une méthode efficace pour la préparation d'échantillons riche en silice (roches, ciments, céramiques, *etc*) pour leur analyse par ICP-AES ou autre méthode. L'échantillon sous forme de poudre (0,1 g) est mélangé avec un fondant, généralement composé de tétra et méta-borate de lithium (0,03 g et 1,97 g respectivement, Claisse) mis dans un creuset en platine spécifique pour cette méthode de digestion. Ce mélange est exposé à une très haute température (1050 °C) jusqu'à ce qu'il fonde et que l'échantillon se dissolve dans ce fondant. Cela permet d'obtenir une masse claire et homogène, appelée « perle ». Cette perle est ensuite dissoute dans de l'acide nitrique dilué à 3 - 5 % pour une analyse en solution. Toutes les solutions sont filtrées à l'aide de filtres - seringues à porosité de 0,45 µm (Thermo

Scientific™ Filtres à seringue en acétate de cellulose). L'appareil utilisé (The Neo Fluxer, Claisse) permet de minéraliser un seul échantillon toutes les 20 min. Un volume de 10 mL de chaque échantillon est prélevé pour l'analyse élémentaire en ICP-AES.

b) Analyse élémentaire par ICP-AES

La composition élémentaire des différents échantillons ayant subi une minéralisation (acide ou alcaline) est identifiée par spectroscopie d'émission plasmatique par ICP-AES (Thermo iCAP 6000 Series ICP Scientific Emission Spectrometer, ThermoElectron).

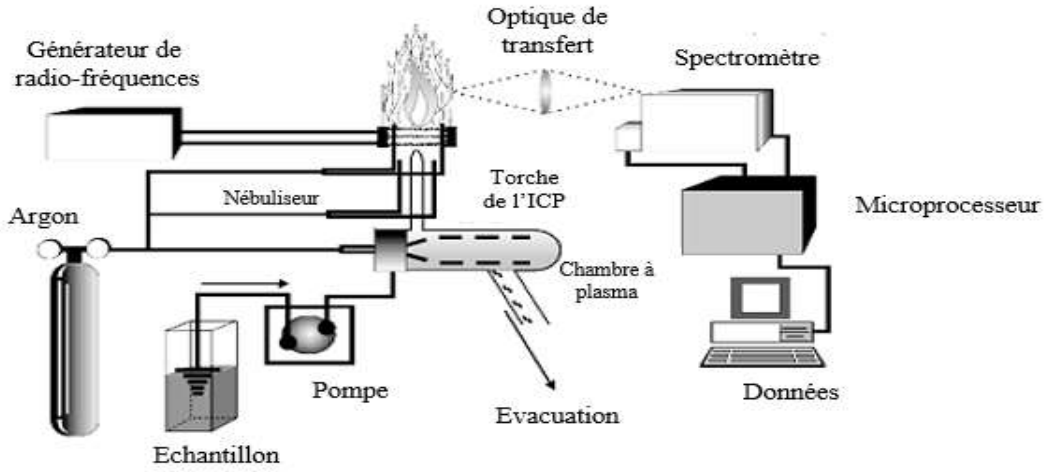


Figure 2.2 : Schéma du principe d'analyse élémentaire par ICP-AES [185]

Cette technique analytique consiste à mesurer les intensités des raies d'émission des éléments atomisés et excités sous l'effet thermique du plasma (figure 2.2). L'échantillon en solution est dispersé en très fines gouttelettes à l'aide d'un nébuliseur.

Ces gouttelettes sont dirigées vers un plasma dont la température atteint plus de 8000 K où tous les éléments présents sont atomisés puis excités. Un spectromètre UV- Visible mesure simultanément l'ensemble des photons émis aux différentes longueurs d'onde par retour des éléments excités à l'état fondamental. Chaque longueur d'onde est caractéristique d'un élément donné et l'intensité d'émission est proportionnelle à la quantité de cet élément présent dans l'échantillon ce qui permet de déterminer l'analyse qualitative et quantitative de l'élément. Une plage de longueur d'onde de 166 à 847 nm est détectée. Le logiciel ITEVA (série iCAP 6000), est utilisé pour l'analyse des données.

Deux gammes d'étalon (SCP Science) avec 3 % HNO_3 sont préparées, une pour la mesure des concentrations des terres rares à l'exception du prométhium qui n'est pas inclus dans la solution standard (de 10 à 30000 ppb) et une autre gamme pour les autres éléments présents dans la biomasse (de 100 à 100000 ppb). Les éléments majeurs sont analysés par mesure radiale alors que les mineurs sont analysés par mesure axiale. Au départ, plusieurs longueurs d'onde relatives à chaque élément sont testées afin d'éviter l'interférence entre les différents éléments analysés et par la suite la bonne longueur d'onde pour chacun, présenté dans le tableau 2.1, est choisie.

Tableau 2.1 : Longueur d'onde utilisée pour chaque élément analysé en ICP-AES

Elément	**La**	**Ce**	**Nd**	**Pr**	**Sm**	**Y**	**Gd**	**Al**	**Ca**
λ (nm)	333,7	535,3	430,3	422,5	442,4	317	335	396,1	184
Elément	**K**	**Mg**	**Mn**	**P**	**Pb**	**S**	**Si**	**Zn**	
λ (nm)	768,9	202,5	257,6	178,7	220,3	182	250,6	206,2	

Il est à noter que le calcium est un cas particulier. Au départ, une longueur d'onde (λ_{Ca} = 431,8 nm) avait été considérée comme étant meilleure. Cependant, il s'est ensuite avéré que, lorsque les échantillons à analyser sont très concentrés en terres rares, une interférence a lieu entre Ca et les TR. Par exemple, pour un étalon de 25000 ppb contenant du Ca et l'ensemble des TR, les valeurs du calcium pour les longueurs d'onde 431,8 et 184,0 nm sont 226600 et 24410 ppb respectivement. Ceci montre l'interférence qui a eu lieu entre le Ca et les TR lorsque ces dernières sont à des concentrations élevées. Par conséquent, il est alors préférable de choisir une autre longueur d'onde (λ_{Ca} = 184,0 nm) pour l'analyse de calcium.

Trois réplicas sont effectués pour chaque échantillon et un test de qualité est effectué toutes les dix mesures avec une solution de contrôle (PlasmaCAL, SCP Science). La procédure analytique (digestion et quantification) a été validée au départ en mesurant un étalon de maïs en poudre V463 (USRAVE-INRA). Des intervalles de confiance sont calculés selon la loi de Student (alpha = 0,5) sur les résultats d'analyse en ICP-AES obtenus au niveau des différentes expériences traitées dans ce qui suit.

Les échantillons de biomasse sèche et des cendres sont également analysés au Centre de Recherches Pétrographique et Géochimiques - Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM), pour valider les résultats des analyses effectuées au LRGP.

c) Analyse thermogravimétrique de la biomasse (ATG)

L'ATG est une technique d'analyse thermique qui permet de détecter les changements dans la masse d'un échantillon (gain ou perte) et de déterminer les températures qui caractérisent les paliers de perte ou de gain de masse. Une masse de 10 mg de plante broyée est placée au fond d'un creuset (en oxyde d'aluminium) spécifique pour les analyses thermiques à des températures élevée jusqu'à 2000 °C (sous air ou azote). Ensuite le creuset est placé à l'intérieur de l'appareil TGA 2 - Analyseur thermogravimétrique petit four (PF) (Mettler Toledo), muni d'un logiciel permettant de visualiser les changements en masse en fonction de la température.

2.4 Etude de la morphologie et des propriétés structurales de la biomasse broyée et des cendres

a) Granulométrie de la biomasse et des cendres

La granulométrie de la biomasse broyée et des cendres mises en suspension dans l'éthanol, est mesurée par diffraction laser (Malvern Mastersize hydro 2000SM). Cette technique utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser frappant une particule avec une gamme de mesure entre 20 nm et 2 mm (figure 2.3). Les particules passent à travers un rayon laser fixe.

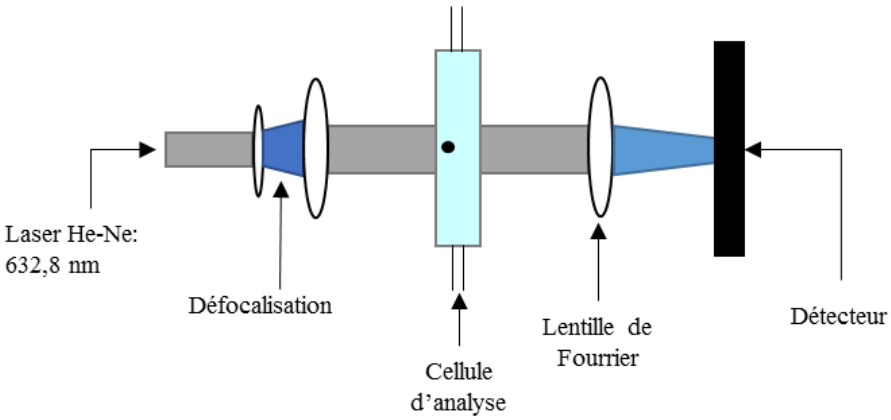


Figure 2.3 : Principe d'analyse granulometrique par diffraction laser [186]

Chaque particule diffracte la lumière selon un angle qui est fonction de sa taille. La lumière diffractée est recueillie par un détecteur multi-éléments. L'image de diffraction obtenue est transformée en utilisant un modèle optique et une procédure mathématique

appropriés (théorie de Mie ou théorie de Fraunhofer). Le résultat, illustré sous forme de courbe semi-logarithmique, est une distribution de particules en volume (diamètre d'une sphère de volume équivalent). Le logiciel Mastersizer 2000 version 5.6, est utilisé pour traiter les données. Une petite quantité de solide (biomasse ou cendre) suffit pour effectuer l'analyse, soit 0,15 % par rapport au volume de solution d'éthanol dans laquelle les particules sont dispersées. L'objectif de cette analyse est d'identifier l'homogénéité des échantillons utilisés pour les différentes expériences, qui peut avoir une influence directe sur l'extraction des éléments à partir des plantes ou des cendres.

b) Spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplé à une microscopie électronique par balayage

La Microscopie Electronique à Balayage MEB (ou Scanning Electron Microscopy SEM) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle apporte des informations sur la structure et la texture d'un échantillon mais aussi sur la taille et la forme des particules élémentaires ou agglomérats selon le grossissement choisi.

L'analyse par EDX permet de déterminer la composition et la distribution des éléments chimiques dans l'échantillon analysé. La figure 2.4 illustre le schéma du principe de MEB équipée d'un détecteur d'électrons secondaires (EDS) [187]. Une sonde électronique fine (faisceau d'électrons) est projetée sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une image de la zone balayée.

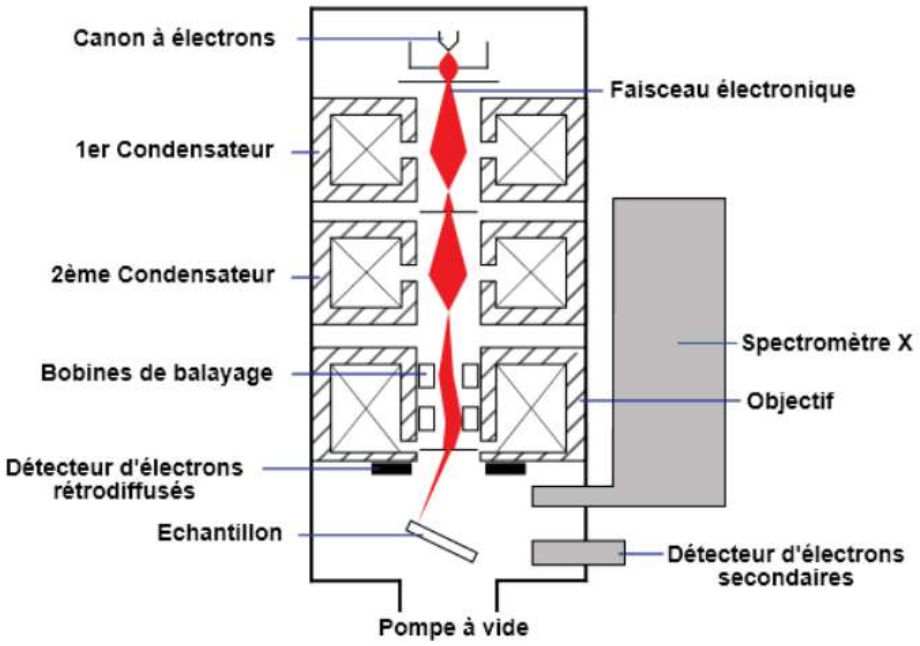


Figure 2.4 : Schéma de MEB équipée d'un détecteur EDS [187]

Les différents solides sont observés en MEB couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (JEOL-JSM-6490LV) suite à un revêtement d'un alliage or / palladium déposé par pulvérisation cathodique sous vide. Cette analyse permet de comparer les aspects morphologiques et la distribution des éléments dans les différents solides ayant subi des traitements physico-chimiques (combustion et / ou lixiviation).

c) Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Elle permet de déterminer les positions / arrangements précis d'atomes dans un cristal où des faisceaux de rayons X frappent le cristal et provoquent la diffraction du faisceau de lumière dans de nombreuses directions spécifiques (figure 2.5).

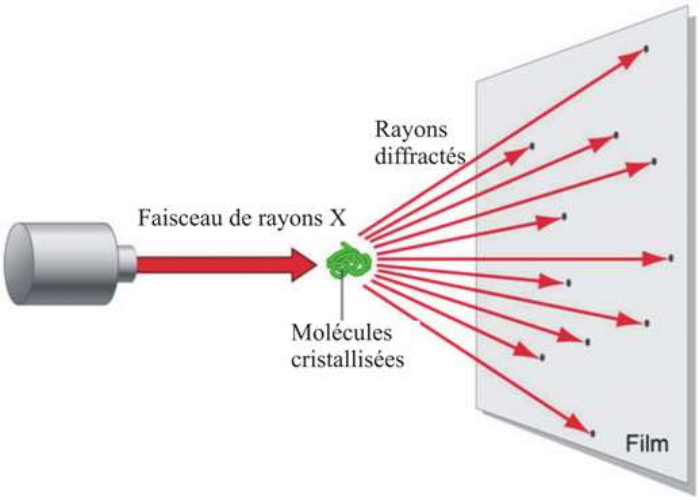


Figure 2.5 : Schéma du principe d'analyse DRX [188]

L'analyse DRX des différents échantillons obtenus (cendres et précipités) grâce aux différents traitements, permet d'identifier la composition des cristaux et de valider les résultats quantitatifs obtenus. Ces analyses sont réalisées à l'aide de l'appareil D8-Discover Bruker muni d'une sonde au cobalt et d'une détection linéaire. Les cristaux sont identifiés avec la base de données PDF-02 (fichier de diffraction des poudres du Centre international de données de diffraction).

2.5 Analyse du carbone organique total (COT)

La quantification du carbone organique qui représente la matière organique dissoute dans les liquides d'extraction a été faite grâce à un COT-mètre (TOC-VCSH, Shimadzu). Il s'agit d'un analyseur de carbone organique total, qui utilise une technique d'oxydation catalytique à haute température (680 ºC), pour convertir le carbone organique en CO_2 (figure 2.6) [189]. Après refroidissement, séchage et purification, le CO_2 généré par l'oxydation est mesuré avec un capteur infrarouge non dispersif (NDIR). En utilisant des kits spéciaux et des méthodes de dilution, le dispositif peut être appliqué pour déterminer la concentration de carbone dans une gamme extrêmement large (théoriquement de 4 µg L^{-1} à 3.10^4 mg L^{-1}). La concentration en TC (Carbone Total) est obtenue par comparaison avec un étalonnage réalisé dans les mêmes conditions.

Par ailleurs une autre prise d'essai est soumise à une attaque acide et une purge pour déterminer la fraction inorganique (IC) de l'échantillon. Le CO_2 ainsi produit est envoyé au détecteur NDIR par le même chemin et quantifié par rapport à un étalonnage spécifique. Le

TOC est obtenu par soustraction de la valeur de TC et d'IC de l'échantillon. Trois réplicas sont effectués pour chaque échantillon. L'hydrogéno-phtalate a été utilisé pour la normalisation.

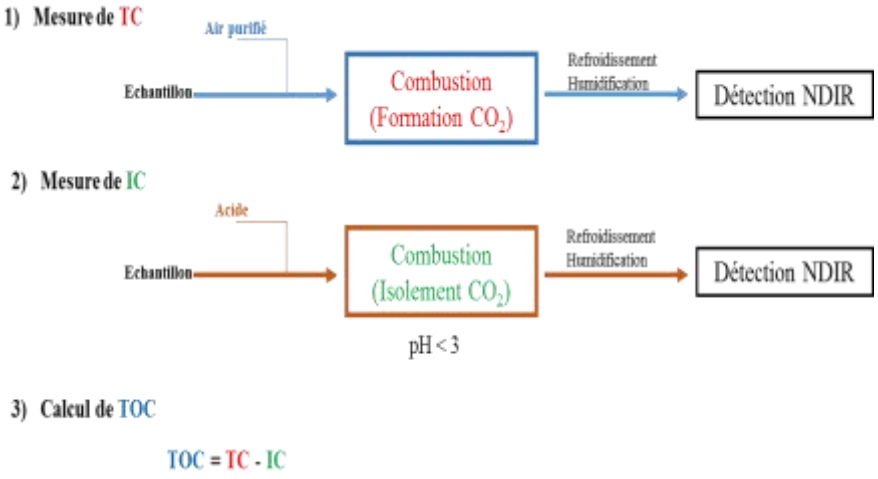


Figure 2.6 : Principe d'analyse du carbone organique total (TOC)

3 Résultats et discussion

3.1 Composition de *D. dichotoma*

D. dichotoma est connue pour sa capacité à accumuler les terres rares. De même, la distribution des terres rares dans chaque partie de la plante (racines, tiges et feuilles) a déjà été démontrée [155]. Dans notre étude, la plante entière est broyée, mélangée et les résultats présentent la composition élémentaire de toute la plante. Les échantillons subissent une minéralisation acide. L'analyse élémentaire est ensuite réalisée par ICP-AES.

a) Composition de la biomasse en terres rares

Le tableau 2.2 présente la concentration des terres rares dans cette plante. L'écart-type est calculé à partir des différentes concentrations obtenues des 3 répliquas pour chaque lot. La, Nd et Ce représentent les éléments majeurs de TR avec 0,734 ; 0,445 et 0,231 g kg^{-1} de biomasse sèche respectivement, pour le lot 1. Les autres éléments Pr, Sm, Y et Gd sont également présents mais à des concentrations plus faibles. Le lot 2 est, quant à lui, bien plus concentré. La totalité des TR dans la plante sèche atteint près de 0,4 %.

Tableau 2.2 : Composition de *D. dichotoma* en terres rares

(g kg$^{-1)}$	La	Ce	Nd	Pr	Y	Sm	Gd	∑TR
Lot 1	0,734	0,231	0,445	0,128	0,069	0,071	0,037	1,715
	±0,04	±0,02	±0,02	±0,01	±0,00	±0,00	±0,00	±0,09
Lot 2	1,278	1,129	0,883	0,273	0,120	0,145	0,070	3,898
	±0,10	±0,13	±0,14	±0,07	±0,02	±0,02	±0,01	±0,45

Les résultats montrent que *D. dichotoma* accumule entre 1,7 et 3,9 g de TR par kg de plante sèche. Plusieurs facteurs peuvent influencer la concentration en TR dans les plantes prélevées sur le même site : l'exposition, le stade phénologie (la période) et évidemment l'hétérogénéité du sol. Le tableau 2.3 présente les résultats d'analyses de la composition de *D. dichotoma* en TR effectués par Hong *et al* (1998) [11]. Ces derniers montrent des valeurs de même ordre de grandeur que les concentrations obtenues dans notre étude, mais aussi que les éléments majeurs identifiés (La, Ce et Nd) sont les mêmes.

D'après la littérature, la concentration totale de TR dans *D. dichotoma* varie largement entre les sites, allant de 225 à 2649 µg g^{-1}. Le facteur de bioconcentration de tous les échantillons provenant des différents sites est généralement supérieur à 1 (2-75), indiquant sa grande capacité d'accumulation et de transport des terres rares, notamment les TR légères. Par exemple, la concentration en TR dans les sols de la mine de Guangxi est de 331 µg g^{-1} alors que la teneur au niveau des plantes est de 2649 µg g^{-1} [190].

Tableau 2.3 : Composition de *D. dichotoma* en TR d'après la litérature (g kg^{-1}) ([11], *adapté*)

Eléments	La	Ce	Nd	Pr	∑TR
(g kg^{-1})	0,178 - 0,857	0,346 - 0,374	0,260 - 0,302	0,910 - 1,167	1,694 - 2,7

Afin de valider l'analyse réalisée avec l'ICP-AES, les échantillons sont aussi analysés au Centre de Recherches Pétrographique et Géochimiques - Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM). Le tableau 2.4 présente les concentrations de chaque élément analysé par l'ICP-AES et l'analyse réalisée au SARM. L'erreur relative est calculée par l'équation [Eq.2.1].

$$\left(\frac{TR_{LRGP}-TR_{sarm}}{TR_{sarm}}\right)\times 100 \qquad \text{[Eq.2.1]}$$

Où, TR_{LRGP} représente la concentration de l'élément de TR analysé au laboratoire (LRGP) et TR_{sarm} représente la concentration de l'élément de TR analysé au SARM (en ppm).

Les valeurs obtenues en ICP-AES sont très proches de celles qui sont obtenues au SARM avec une erreur relative allant de 0,16 jusqu'à 7,95 pour l'yttrium du lot 2. Cette observation permet donc de confirmer la validité des analyses par ICP-AES effectuées au LRGP pour la suite de l'étude.

Les autres TR sont également analysées au SARM pour confirmer leurs teneurs très faibles dans la mesure où elles ne sont pas identifiées dans les analyses au LRGP.

Tableau 2.4 : Tableau comparatif entre l'analyse effectuée au SARM et l'analyse effectuée au LRGP

	Elément	Ce	Gd	La	Nd	Pr	Sm	Y
Lot1 (ppm)	TR_{SARM}	214,25	38,40	721,67	454,74	142,65	70,31	64,10
	TR_{LRGP}	227,74	36,64	733,42	451,30	134,50	70,43	69,20
	Erreur relative (%)	6,29	4,58	1,63	0,76	5,72	0,16	7,95
Lot 2 (ppm)	TR_{SARM}	989,11	68,10	1153,51	804,03	246,09	124,53	113,66
	TR_{LRGP}	945,00	63,00	1091,00	759,00	235,00	127,00	107,00
	Erreur relative (%)	4,46	7,49	5,42	5,60	4,51	1,98	5,86

Le tableau 2.5 montre que ces TR sont très peu concentrées. On remarque que le prométhium n'est pas inclus dans leur méthode. La valeur maximale obtenue est pour le dysprosium (Dy) dans le lot 2, avec 36 ppm. Ainsi, dans la suite du travail, les TR qui seront analysées sont celles qui sont présentées dans le tableau 2.2.

En conclusion, les deux lots de *D. dichotoma* peuvent être considérés comme des lots d'hyperaccumulateurs car les concentrations retrouvées supérieures au seuil fixé à 0,1 % par rapport à la biomasse sèche. En revanche, il faut noter que la plante accumule majoritairement les terres rares légères et non les lourdes.

Tableau 2.5 : Analyse des terres rares identifiées par le SARM

Echantillon	Dy	Eu	Er	Tb	Yb	Ho	Tm	Sc	Lu
Lot 1 (ppm)	19,797	7,588	6,054	4,406	3,133	2,873	0,614	0,570	0,372
Lot 2 (ppm)	36,128	15,337	11,044	7,828	5,522	5,276	1,099	1,160	0,640

b) Composition de la biomasse en autres éléments

Le tableau 2.6 présente la concentration des autres éléments dans *D. dichotoma*. Ces résultats mettent en évidence le fait que d'autres éléments sont également présents dans cette plante à des concentrations élevées.

Tableau 2.6 : Composition élémentaire de *D. dichotoma* (g kg^{-1} de biomasse sèche)

(g kg^{-1})	K	Al	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	S	Zn
Lot 1	4,33	2,51	1,58	0,09	0,75	0,82	0,17	0,40	0,09	0,74	0,04
	±0,38	±0,36	±0,76	±0,01	±0,08	±0,09	±0,06	±0,01	±0,01	±0,07	±0,01
Lot 2	2,54	2,05	1,74	0,19	0,48	0,51	1,11	0,39	0,11	0,51	0,04
	±0,31	±0,43	±0,36	±0,09	±0,07	±0,12	±0,01	±0,04	±0,02	±0,09	±0,00

- **Aluminium**

L'aluminium est accumulé à haute concentration entre 2,05 et 2,5 g kg^{-1} à des teneurs relativement similaires aux TR accumulées par cette plante. Une plante est considérée comme hyperaccumulatrice d'aluminium lorsque la teneur est 0,1 % ou plus. Donc *D. dichotoma* peut être considérée comme une plante hyperaccumulatrice d'aluminium et pas seulement un hyperaccumulateur de TR.

- **Calcium**

Cet élément est en général fortement accumulé par toutes les plantes selon la richesse du sol où les plantes poussent. Le calcium a un rôle important dans la constitution des tissus végétaux et permet aux plantes de mieux se développer. Il sert à augmenter la résistance des tissus végétaux, permet une meilleure tenue de la tige, permet un développement normal du système racinaire mais aussi une meilleure résistance aux agressions extérieures. En comparaison avec d'autres hyperaccumulateurs, la teneur de *D. dichotoma* de 1,58 g kg^{-1} est beaucoup plus faible par rapport à la teneur des espèces d'*Alyssum* ou de *Leptoplax* par exemple (entre 19 et 54 g kg^{-1}) [191].

- **Magnésium**

La teneur de cet élément dans la plante peut être considérée comme importante. Elle varie entre 0,51 et 0,82 g en Mg par kg de plante sèche selon le lot analysé. Le magnésium est un élément nutritif indispensable à la croissance des plantes car il joue un rôle majeur dans la constitution de la chlorophylle, base de la photosynthèse. Il permet la synthèse des matières organiques utiles à la croissance et le fonctionnement de la plante (glucides, lipides, protides). Cet élément est aussi utilisé chez les plantes comme contributeur majeur à divers systèmes

biologiques, incluant la photosynthèse, la respiration et l'assimilation d'azote. Il est aussi impliqué dans l'élongation des cellules racinaires et la résistance aux maladies racinaires [192]. Des concentrations de même ordre de grandeur ont été trouvées chez certaines espèces d'hyperaccumulateur de Ni comme *Alyssum, Leptoplax* et de *Bornmuellera* [191].

- **Manganèse**

Le manganèse est utilisé chez les plantes comme contributeur majeur à divers systèmes biologiques, incluant la photosynthèse, la respiration et l'assimilation d'azote. Le manganèse est également impliqué dans l'élongation des cellules racinaires et la résistance aux maladies racinaires [193], [194]. Sa concentration dans *D. dichotoma* (0,48 - 0,75 g kg^{-1}) peut être considérée comme anormale, vu qu'elle dépasse la concentration normale dans une plante (0,2 g kg^{-1}). Pourtant, cet élément n'est pas hyperaccumulé parce que le seuil d'hyperaccumulation est de 10 g kg^{-1} [123].

- **Potassium, sodium et autres**

Le potassium est présent à des pourcentages élevés (2,5 - 4,3 g kg^{-1}). Il s'agit d'un nutriment clé dans les plantes. Il joue des rôles très importants dans l'osmorégulation, assure le transport des protéines et l'ajustement des processus métaboliques [195], [196].

Le sodium n'est pas un élément essentiel pour les plantes, mais il peut être utilisé en petites quantités, comme micronutriment, afin d'aider au métabolisme et à la synthèse de la chlorophylle. Chez certaines plantes, il peut être utilisé comme substitut partiel du potassium, il aide à l'ouverture et à la fermeture des stomates, ce qui contribue à réguler l'équilibre hydrique interne [197]. La grande différence de teneur en Na entre les lots 1 et 2 (0,17 g et 1,11 g kg^{-1} de plante sèche respectivement), peut être due à la saison de récolte durant laquelle le besoin de la régulation hydrique peut varier.

Le fer est également essentiel pour de nombreuses fonctions de la plante, car il est un constituant de certaines enzymes et protéines et joue un rôle dans le transfert d'énergie dans la plante [198]. Vue sa faible teneur dans cette plante (0,09 - 0,19 %) cet élément n'a pas de tendance à être hyperaccumulé.

La teneur du zinc et plomb est très faible 0,036 et 0,09 g kg^{-1} respectivement et donc ces deux métaux ne peuvent être considérés comme hyperaccumulés vu que leur seuil d'hyperaccumulation est de 3 et 1 g kg^{-1} respectivement [120], [122].

Le diagramme présenté sur la figure 2.7 montre la répartition des différents éléments analysés. Cette distribution permet de visualiser les éléments considérés comme majeurs par

rapport aux autres selon l'ordre décroissant suivant : K, TR, Al, Ca, Na, Mg, Mn, Fe, Pb et Zn.

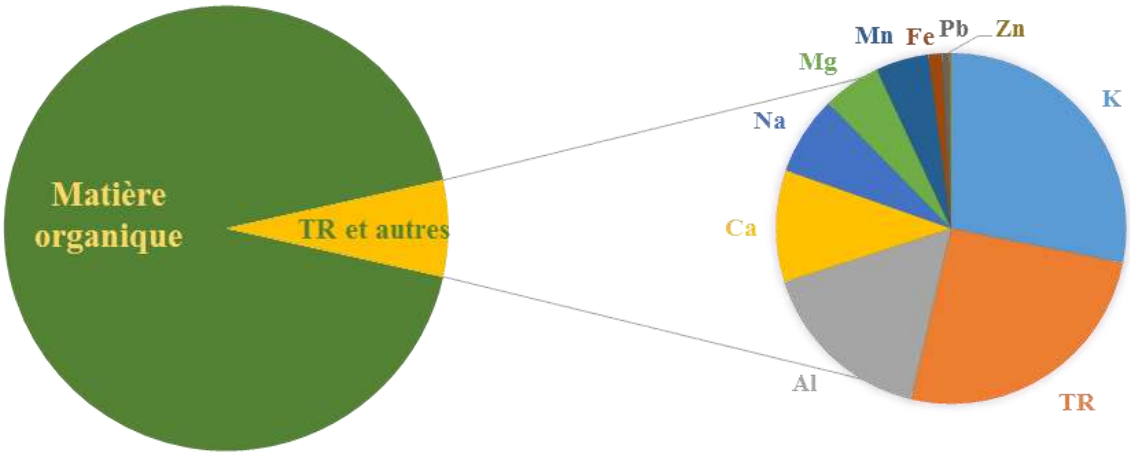


Figure 2.7 : Diagramme présentant la répartition (en masse) des TR et d'autres éléments dans la biomasse de *D. dichotoma* (lot 1)

3.2 Distribution granulométrique de la biomasse broyée

La figure 2.8 présente la distribution en taille de la biomasse broyée. La distribution granulométrique n'obéit pas à la distribution log-normale (qui est habituellement trouvée pour une population de billes sphériques). Cela peut être attribué à une morphologie de particules non sphérique de la biomasse broyée. Dans ces conditions, la taille moyenne des particules a peu d'importance mais donne un ordre de grandeur. Globalement, la taille des particules varie de 100 à 1000 µm avec un diamètre de particule moyen de 369 µm.

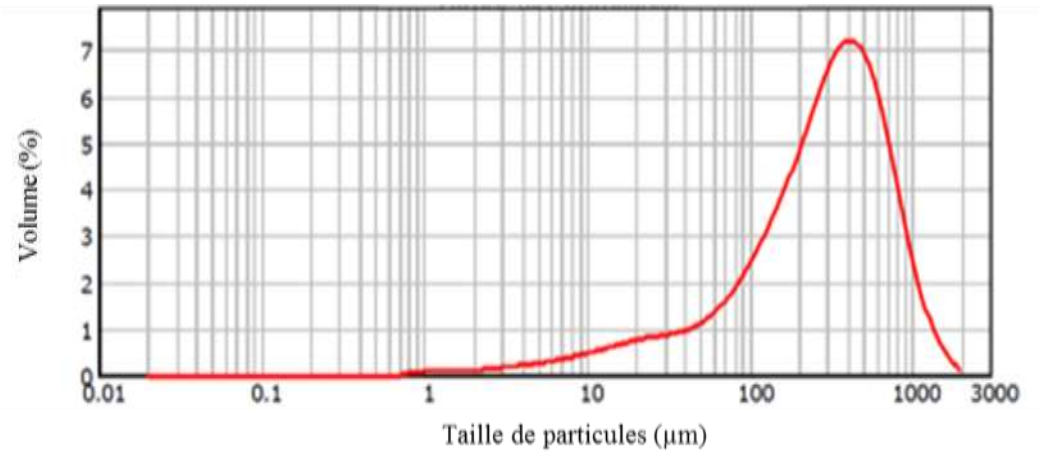


Figure 2.8 : Distribution en taille des particules de *D. dichotoma* broyée

La figure 2.9 présente des images MEB de *D.dichotoma*. Il est clairement observé que des morphologies très variées des particules sont identifiées. Cela est probablement dû au fait que les feuilles et les tiges sont broyées ensemble. Les différentes parties de la plante conduisent à des particules broyées de formes différentes.

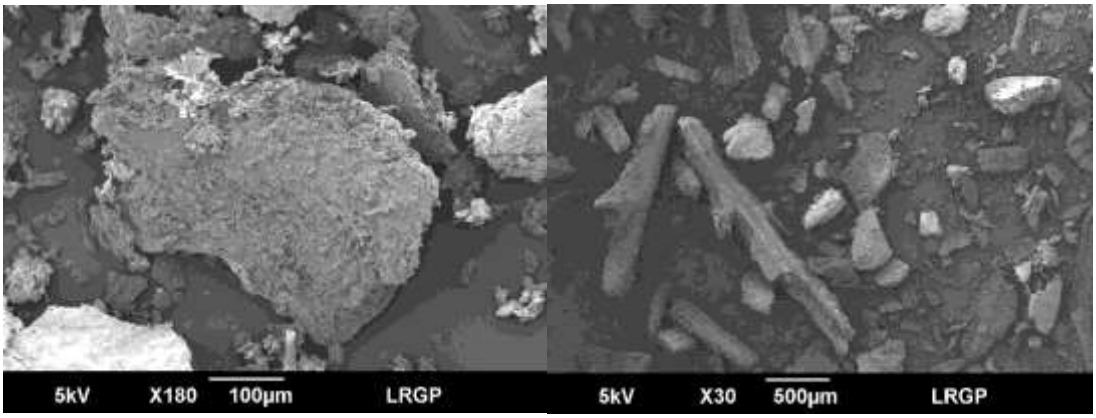


Figure 2.9 : Image MEB de *D. dichotoma* (lot 1)

3.3 Combustion de la biomasse

La première étape envisagée pour la production des TR à partir de la biomasse est l'incinération des plantes. Cette voie a déjà été validée sur des plantes hyperaccumultarices de nickel [9]. Elle permet de se débarrasser de la matière organique qui peut avoir une influence sur le rendement de l'extraction et également de concentrer les éléments non volatils présents. L'évaluation de l'effet de la température sur la perte en masse végétale est réalisée par analyse thermogravimétrique. La figure 2.10 montre trois pertes principales, correspondant aux schémas classiques de combustion de la biomasse sous air : la première (30 – 200 °C) correspond à l'évaporation de l'eau, la seconde (200 – 350 °C) à la combustion de l'hémicellulose et de la cellulose et la dernière correspond à la combustion de l'hémicellulose et de la lignine (350 – 500 °C). Au-dessus de 500 °C, toute la matière organique est éliminée. Une très faible perte est détectée au-dessus de cette température, ce qui peut correspondre à une décomposition du carbonate (probablement en oxydes). Au total, *D. dichotoma* perd plus de 93 % de sa masse lors de la combustion.

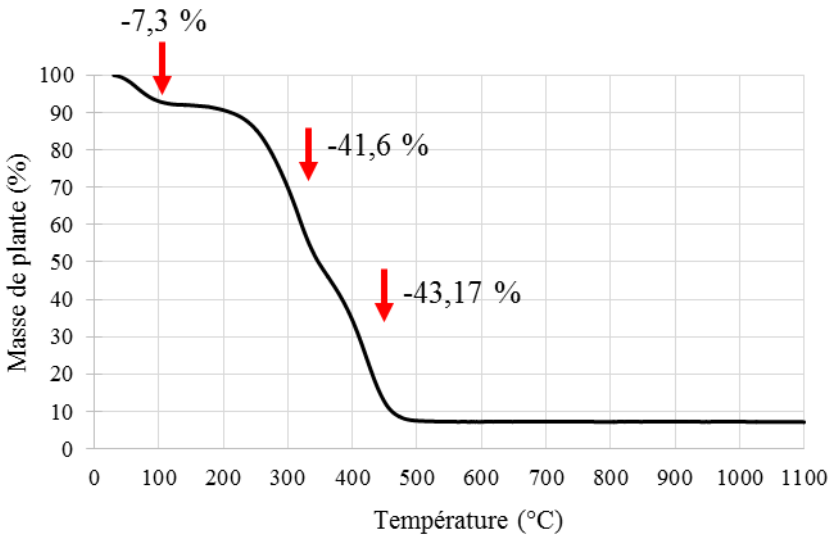


Figure 2.10 : ATG de *D. dichotoma*, pourcentage de perte en masse de la plante en fonction de la température (°C) (sous air)

Suite à cette observation, il est choisi de tester 2 températures de combustion : 550 °C et 900 °C. Après combustion, les cendres subissent une minéralisation acide. Les solutions obtenues sont ensuite analysées par ICP-AES. La figure 2.11 présente les concentrations mesurées dans le cas de la plante non incinérée et dans le cas des incinérations réalisées à 550 °C et 900 °C.

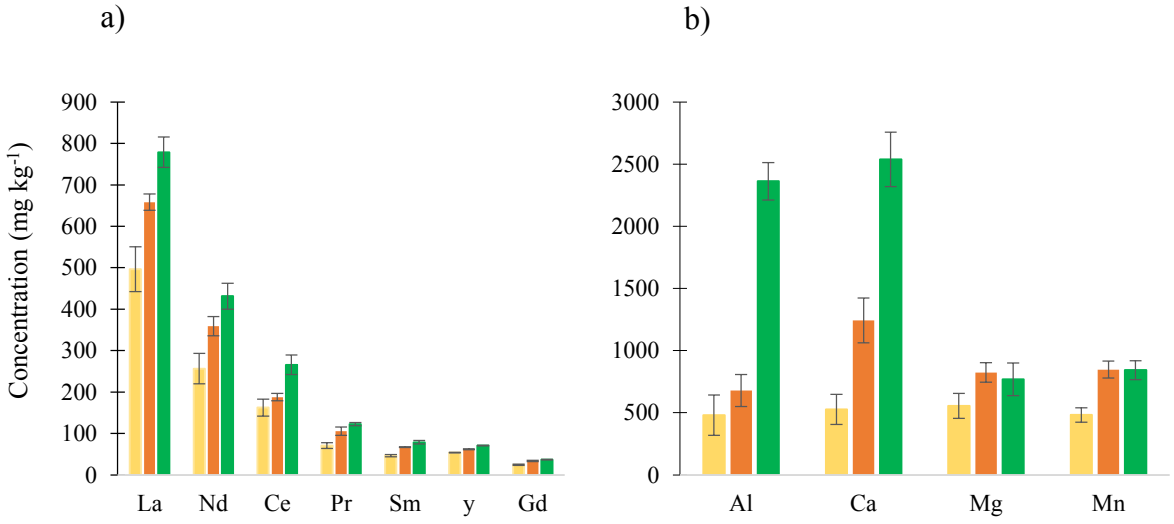


Figure 2.11 : Effet de la combustion sur l'analyse des cendres en TR a) et autres éléments b) (concentration ramenée à la biomasse) 900 °C ; 550 °C ; Plante

Suite à l'incinération, un faible rendement de TR est obtenu en solution (après minéralisation du solide) : 30 % de la masse d'échantillon n'a pas été digéré et persiste dans le

liquide. Cet effet est d'autant plus important que la température d'incinération soit élevée. Une observation analogue peut être réalisée dans le cas des autres éléments.

La figure 2.11 b) présente l'effet de la combustion sur l'analyse des éléments critiques ayant une teneur relativement élevée dans la plante. L'effet de la combustion sur l'analyse de l'aluminium et du calcium est très remarquable avec environ 80 % de perte à 900 °C. Pour le magnésium et le manganèse, le pourcentage de perte est similaire à celui des TR. Une hypothèse consiste alors à penser qu'après minéralisation une partie des éléments est piégée dans la matrice et ne parvient pas à être dissoute lors de la minéralisation acide.

Afin de confirmer cette hypothèse, une analyse DRX est effectuée sur les cendres. Cette analyse (figure 2.12 a) met en évidence une structure amorphe des cendres, contrairement à celles obtenues avec une plante hyperaccumulatrice de Ni qui sont bien cristallisées et pour lesquelles différents pics relatifs à plusieurs composants sont identifiés (figure 2.12 b). Les cendres semblent contenir du quartz, et éventuellement des carbonates (calcite, dolomite ou ankérite) mais leur identification est incertaine. Cette structure amorphe s'explique par la forte présence de Si qui conduit à la formation d'un verre très stable. La concentration élevée en Si est prouvée par l'analyse de la plante et des cendres effectuée au SARM et qui montre respectivement que 1,7 % et de 20,4 % de la masse est composée de Si. Par conséquent, une partie des TR et d'autres éléments semble être piégée dans un verre après la combustion, ce qui conduit à des faibles rendements de lixiviation (mise en solution).

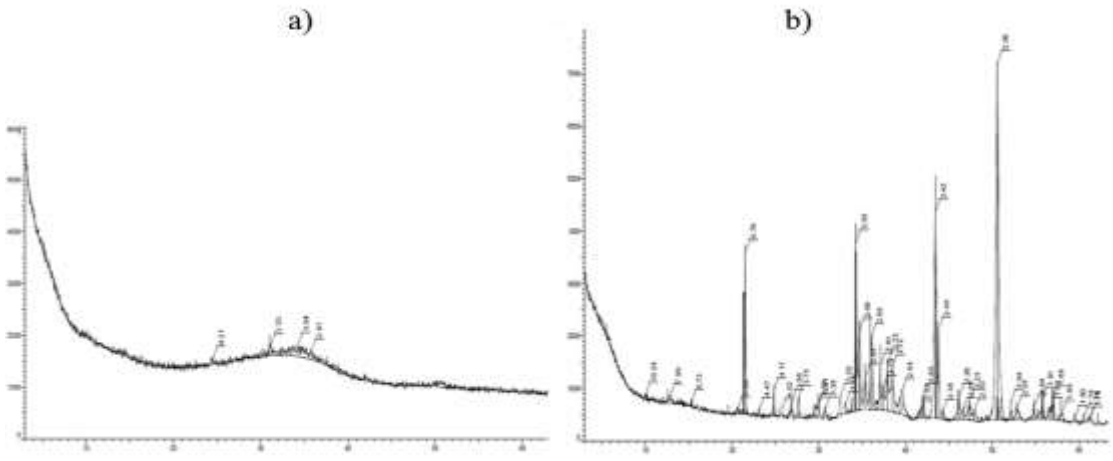


Figure 2.12 : Analyse DRX des cendres après combustion à 900 °C :
a) *D. dichotoma* (hyperaccumulatrice de TR) ; b) *A. murale* (hyperaccumulatrice de Ni)

La présence du Si est également prouvée par une analyse EDX / MEB, effectuée sur la biomasse (figure 2.13).

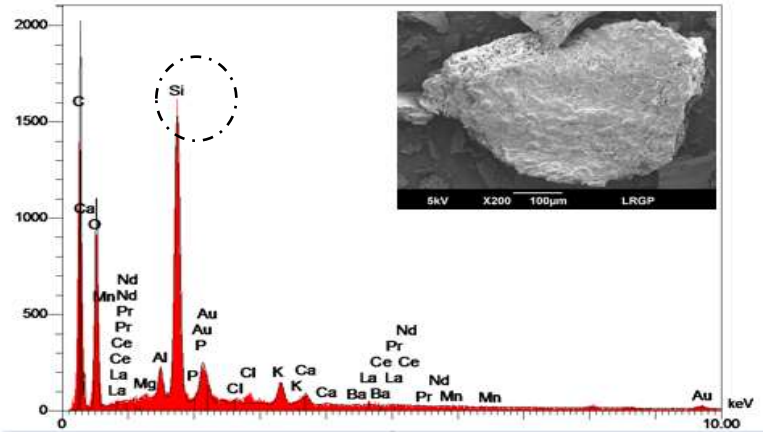


Figure 2.13 : Analyse EDX et MEB de la biomasse sèche montrant la teneur élevée de Si

Ainsi, ces résultats montrent qu'il est important de mesurer le Si présent tout au long du procédé. Pour cela, cet élément est ajouté aux analyses classiquement faites par ICP-AES.

Les difficultés d'analyses à cause de la teneur élevée en silicium, indique qu'il n'est pas envisageable de lixivier les cendres en conditions acides pour récupérer les TR. En effet, la minéralisation effectuée ici représente des conditions drastiques qui ne pourront pas être mis en œuvre lors d'un procédé. Pour cela, il s'avère nécessaire de développer une autre technique de digestion qui répond à ces difficultés et qui soit adaptée à la présence du silicium dans les échantillons.

3.4 Digestion des cendres par fusion alcaline

Suite à la détection du problème lié au silicium dans la cendre, une autre méthode de digestion est indispensable pour minéraliser la totalité du contenu. Elle doit permettre d'identifier la teneur exacte de ces cendres en terres rares et autres éléments.

La nature des échantillons de cendres dirige vers la fusion alcaline comme méthode de minéralisation adaptée aux éléments insolubles en milieu acide. 4 échantillons de cendres de *D. dichotoma* sont minéralisés et analysés par ICP-AES. Le tableau 2.7 présente la teneur de chaque élément dans les cendres (en g kg^{-1} de cendre). Grâce à cette technique de digestion, l'analyse du Si en solution est devenue possible, et les autres éléments totalement dissouts sont analysés d'une façon plus précise. En effet, près de 100 % des éléments dont leur faible

volatilité est connue (Al, Ca, K, Si, *etc.*), sont détectés en totalité par rapport à leur concentration dans la plante.

D'une part, la teneur très élevée du silicium dans les cendres est très remarquable et représente 17 % de la masse. Cette valeur vient juste après celle du potassium (21,9 %), mais ce dernier, même avec ses teneurs élevées, n'est pas considéré comme élément critique parce qu'il est très soluble et facilement séparé des TR. Le silicium est également analysé au SARM et les résultats montrent que la teneur en Si dans les plantes est de 1,65 % alors que dans les cendres la teneur est de 20 %, ce qui montre que les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur.

Tableau 2.7 : Composition élémentaire des cendres de *D. dichotoma* (g kg^{-1})

	Eléments	**Concentration (g kg^{-1} cendres)**	**Ecart-type (%)**	**% (par rapport à la plante)**
TR	La	11,45	0,18	97,31
	Nd	5,34	0,08	95,69
	Ce	2,59	0,01	96,97
	Pr	1,50	0,05	96,34
	Sm	0,56	0,09	92,25
	Y	0,88	0,12	96,08
	Gd	0,50	0,05	93,66
Autres éléments	Al	48,50	0,71	93,26
	Ca	28,06	0,59	98,27
	Fe	1,27	0,24	85,98
	K	219,13	2,17	102,13
	Mg	8,64	0,40	77,70
	Mn	11,87	0,57	76,08
	P	4,85	0,41	105,58
	Pb	0,99	0,85	75,10
	S	4,92	0,76	35,90
	Si	171,37	1,41	103,48
	Zn	0,45	0,63	67,86

L'hyperaccumulation de Si dans les plantes est déjà démontrée chez certaines espèces telles que *Pteridium aquilinum* (fougère aigle), *Equisetum arvense* (prêle), *Picea abies* (aiguilles d'épicea) qui ont des teneurs très élevées en silicium (supérieures à 70 % en SiO_2) [199]. Lorsque le Si est disponible pour les plantes, il joue à l'évidence un rôle important pour leur nutrition minérale, leur croissance, leur solidité mécanique et pour leur résistance aux conditions hostiles du milieu, aux maladies et aux herbivores. C'est pourquoi Epstein (1994) a considéré le Si comme un élément «quasi essentiel» pour le développement de certaines plantes [200].

Les résultats obtenus par digestion alcaline montre que les TR se concentrent lors de la combustion par rapport à leur teneur en biomasse sèche (22,6 g kg^{-1} de cendre au lieu de 3,9 g kg^{-1} biomasse sèche). Donc, la combustion de la biomasse a permis d'obtenir un bio-minerai de départ pour les procédés hydrométallurgiques beaucoup plus concentré (6 fois plus par rapport à la plante).

Il en est de même pour l'aluminium ; sa concentration dans les cendres apparait très importante (48,5 g kg^{-1}). Un tel élément hyperaccumulé par la plante pourrait conduire aussi à un éventuel intérêt de valorisation de l'aluminium.

Certains éléments ne sont pas identifiés dans les cendres à 100 % par rapport à la teneur initiale de la biomasse tels que Zn et S. Ceci est dû à une volatilité de ces éléments lors de la combustion (entre autre sous la forme de SO_x pour le S).

4 Stratégie et voies d'extraction envisagées face à la composition de *D. dichotoma*

La caractérisation de la plante conduit à réfléchir à d'autres voies d'extraction des éléments de la biomasse par rapport à celle qui est classiquement utilisée, à savoir, une lixiviation acide à partir des cendres de plante (cf. chapitre 1). Cette technique s'est avérée très efficace dans le cas de l'extraction de nickel à partir des cendres de la plante hyperaccumulatrice *Alyssum murale* [171]. Cependant, elle n'est pas forcement optimale pour l'extraction des TR à partir de *D.dichotoma*, à cause de la teneur élevée en silicium de cette fougère qui, en effet, rend l'extraction difficile lorsque l'incinération est suivie d'une digestion acide. Ces observations conduisent à envisager d'autres voies d'extraction, notamment des extractions directement à partir de la biomasse, sans combustion préalable. Une synthèse de ces différentes voies est présentée sur la figure 2.14.

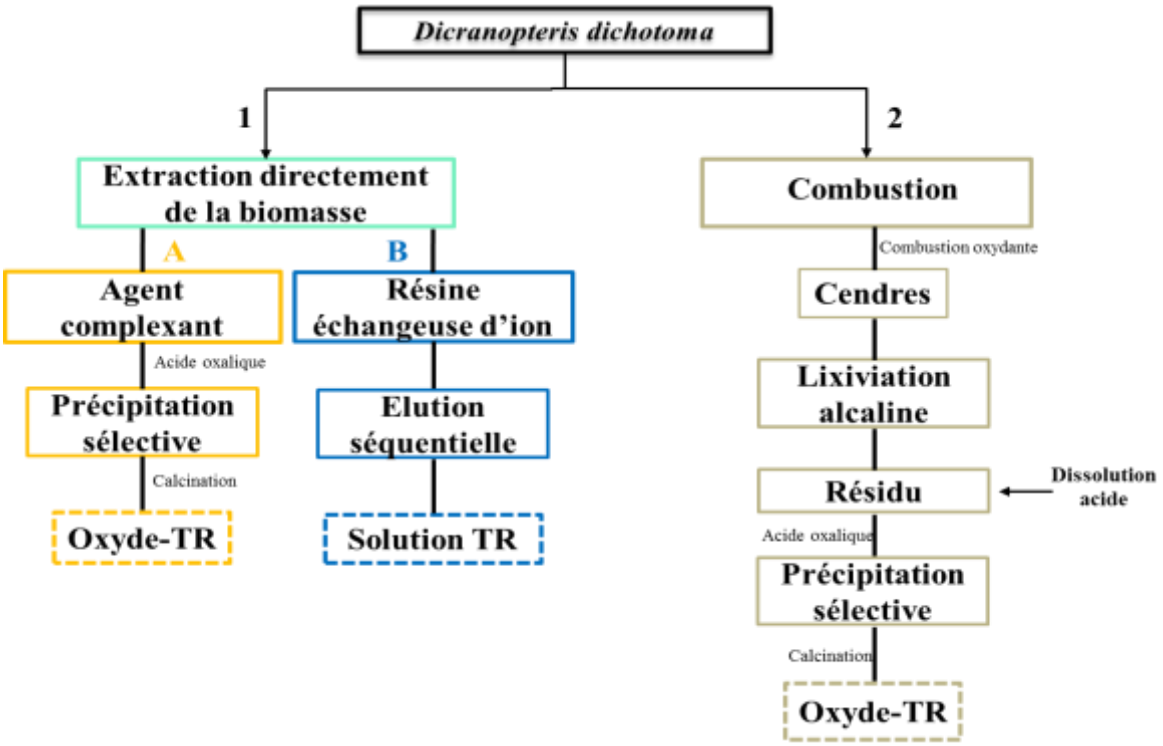


Figure 2.14 : Voies d'extraction et de valorisation des TR envisagées

4.1 Extraction directement à partir de la biomasse

La première problématique liée à ces voies est la présence de la matière organique (MO). Une teneur élevée en MO peut avoir un impact sur la spéciation des éléments extraits. Elle peut par exemple conduire à la complexation de certains éléments. Les ligands présents dans la plante peuvent en effet à nouveau jouer ce rôle en solution.

a) Utilisation des agents de complexation

Une première voie d'extraction directe sera réalisée en utilisant différents agents d'extraction permettant la libération des TR en solution de lixiviation. Le choix de ces agents repose notamment sur leur capacité à complexer les TR. Après l'extraction, une précipitation sélective sera faite permettant la séparation des TR sous forme solide des autres éléments qui restent solubles dans le milieu. Une modélisation des équilibres aqueux se révèle nécessaire pour mieux comprendre la compétition de complexation des différents agents utilisés et ainsi choisir les meilleures conditions de séparation des TR des autres éléments. Une dernière étape de calcination du précipité obtenu sera réalisé afin d'obtenir les TR sous forme oxydes. L'étude de cette première voie est développée dans le chapitre 3.

b) Utilisation d'une résine échangeuse d'ion

Pour éviter le problème que la MO peut entraîner, une autre voie d'extraction reposant sur l'utilisation d'une résine échangeuse d'ion est imaginée. Cette dernière doit permettre à la fois la fixation des cations présents dans le lixiviat de la biomasse (notamment les TR), mais aussi de se débarrasser de la matière organique qui reste en solution. Suite à cette fixation, une étape de lavage suivie d'une étape d'élution séquentielle à l'acide sera effectuée. Elle doit permettre la séparation des TR des autres éléments, conduisant à une solution de mélange de TR de pureté relativement importante. Cette voie est développée dans le chapitre 4.

4.2 Extraction par combustion

La résolution du problème d'analyse des cendres grâce à la fusion alcaline permet de développer un procédé d'extraction en utilisant les cendres de la plante. Cette voie reposera sur une étape essentielle qui est la lixiviation alcaline des cendres. L'idée est d'appliquer le procédé Bayer qui, en général, est utilisé pour récupérer l'aluminium à partir des bauxites [201]. Cette lixiviation doit également permettre la libération de la silice en solution. Cette attaque basique permettra aussi de conserver les TR dans le résidu et ce dernier sera ensuite dissout en milieu acide. Une précipitation à l'acide oxalique sera alors réalisée pour obtenir les oxalates de TR en solide. La présentation de cette voie fait l'objet du chapitre 5.

Pour chacune de ces voies, après la séparation des TR des autres éléments, des études pourraient être développées pour la valorisation des éléments relativement importants autres que les TR, et en particulier l'aluminium, mais ne font pas l'objet du travail présenté ici.

5 Conclusion du chapitre 2

La composition de la plante *D. dichotoma* est étudiée dans ce chapitre. Les résultats montrent que cette plante peut accumuler jusqu'à 3,9 g de TR par kg de biomasse sèche. Une teneur élevée en aluminium est aussi identifiée de 2,5 g par kg de plante. En plus d'être un hyperaccumulateur de terres rares légères, *D. dichotoma* peut être considérée également comme plante hyperaccumulatrice d'aluminium. La variabilité en concentration élémentaire dans les différents lots de plantes est très grande, et il sera très important d'en tenir compte.

La combustion de la biomasse donne des cendres dont 30 % de la masse est insoluble par la minéralisation acide. L'analyse DRX des cendres montre une morphologie amorphe de

l'échantillon. Les analyses EDX et ICP-AES indiquent une teneur élevée en silicium ce qui justifie l'insolubilité partielle de l'échantillon après la minéralisation acide. Pour cette raison, une autre technique de digestion est mise en place. Il s'agit de la fusion alcaline. Cette technique permet de digérer la totalité du solide riche en silicium et par conséquent, d'identifier la totalité des éléments présents dans les cendres par ICP-AES. Les résultats montrent que la combustion de la biomasse permet de concentrer la teneur en TR mais aussi les autres éléments notamment l'aluminium (jusqu'à 22,6 et 44,8 g kg^{-1} de cendre respectivement). La teneur en silicium était très élevée et occupe entre 17 et 20 % de la masse des cendres.

Dans les chapitres suivants, les différentes voies d'extraction des TR envisagées sont développées, basées sur les caractéristiques de la plante déjà étudiées. Ces voies sont principalement divisées en deux ; extraction directement à partir de la biomasse et extraction à partir des cendres en milieu alcalin suite à une combustion oxydante.

Chapitre 3 : Récupération des terres rares par extraction et précipitations sélectives depuis la biomasse de *D. dichotoma*

Chapitre 3 : Récupération des terres rares par extraction et précipitations sélectives depuis la biomasse de *D. dichotoma*

1 Introduction

La caractérisation de la plante traitée dans le chapitre 2 conduit à différentes voies d'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*. Dans ce chapitre, la première voie de récupération directe depuis la plante est développée : il s'agit d'extraire les éléments cibles par des agents dits d'« extraction » (des complexants, des décomplexants *etc.*), puis d'isoler (précipiter sélectivement) les terres rares. Seules les extractions avec un haut rendement en TR seront sélectionnées pour la seconde phase du procédé (peu importe les impuretés). Enfin les précipités seront brûlés pour obtenir des oxydes de TR.

1.1 Choix des extractants

4 types de solutions extractantes ont été choisies (figure 3.1) :

- De l'eau déionisée. Elle permet de faire un blanc. La lixiviation à l'eau montrée une efficacité intéressante d'extraction pour le Ni et particulièrement pour *A. murale* (80 %) [191] . En revanche, il semble que les rendements soient très dépendants de la plante (par exemple pour *R. bengalnesis*, les rendements sont plutôt autour de 47 % [179]).
- Des solutions acides (acide sulfurique H_2SO_4 (0,25 M) et acide nitrique (HNO_3) (0,5 M)). Le choix de ces réactifs est fait car des acides très concentrés (de 2 à 5 M) sont généralement utilisés dans les procédés métallurgiques pour solubiliser des éléments contenus dans une matrice solide, comme cela est détaillé dans le chapitre 1. Cependant, en ce qui concerne des plantes hyperaccumulatrices, il a été montré que l'emploi de solutions moins concentrées (0,5 M H_2SO_4) permet d'extraire le nickel, avec un rendement très élevé (97 %) [171], [202]. L'efficacité des acides peut être liée à une réaction de décomplexation des TR de la matière organique de la plante.

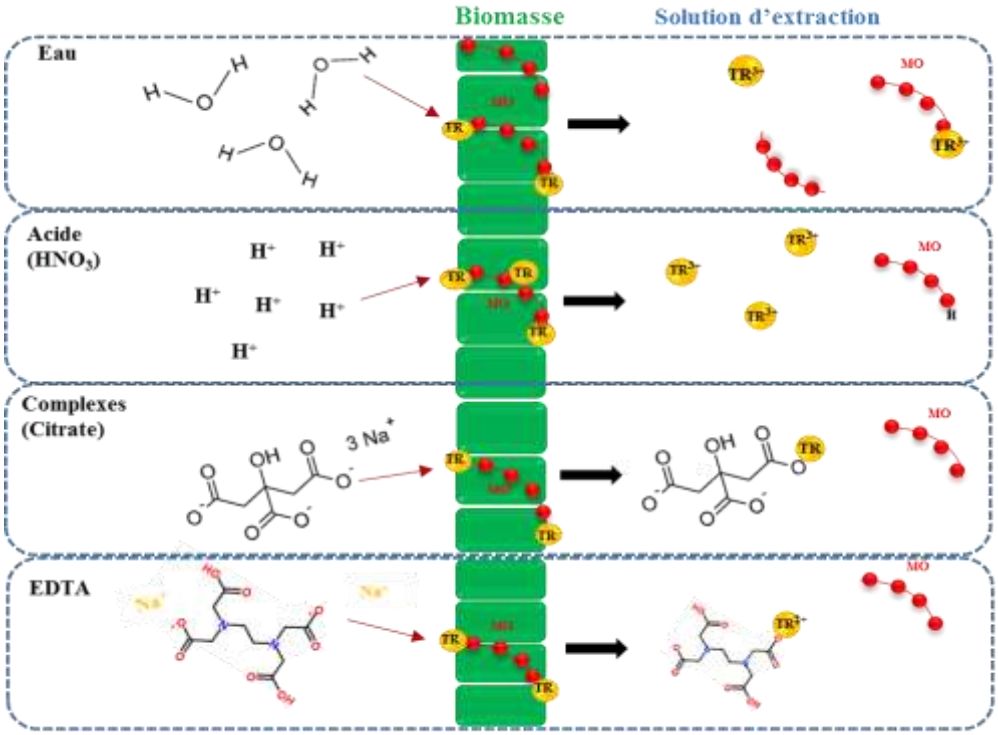


Figure 3.1 : Schématisation des équilibres mises en jeu lors de la lixiviation de la biomasse : MO : Matière organique ; TR : Terres rares

- Deux solutions contenant des complexants naturels des terres rares dans la plante : les acides citrique et glutamique. Aucune identification directe des citrates ou glutamates de TR dans *D. dichotoma* n'a jamais été faite, cependant un lien entre leur présence dans le sol et l'hyperaccumulation a été démontré [11], [155]. En revanche, le citrate est clairement impliqué dans le transport du nickel chez les hyperaccumulateurs de ce métal [203], [204]. L'objectif est donc ici de se rapprocher des conditions potentiellement présentes dans la plante. Ces deux agents complexants ont 3 pKa. Pour qu'ils puissent jouer leur rôle de chélateur, des formes déprotonées sont choisies (respectivement la forme monosodique et disodique pour l'acide glutamique et citrique).
- Une solution contenant l'EDTA (H_4Y) un complexant des TR très connu, (cf. chapitre 1). Ce quadri-acide peut chélater les terres rares par ces formes H_3Y^-, H_2Y^{2-}, HY^{3-} et Y^{4-}. Plus la déprotonation est importante, plus le complexe est stable. Cependant, afin d'éviter tout risque de formation

d'hydroxyde (au-dessus de pH 7), la forme H_2Y^{2-} est privilégiée (prédominance entre pH 2,5 et 6,3).

1.2 Choix des réactifs de précipitation sélective

Classiquement l'acide oxalique ($C_2H_2O_4$) est utilisé pour précipiter les terres rares, car les constantes de solubilités sont très faibles (K_s est entre 5.10^{-30} et $4{,}5.10^{-32}$ selon l'élément [205]). Ce réactif est généralement choisi car il permet d'obtenir des oxydes après combustion. Cependant, il est nécessaire d'étudier l'influence des autres éléments co-extrait, car ce composé n'est pas sélectif vis-à-vis par exemple du calcium (K_s= $2{,}32.10^{-9}$ [206]).

Une autre voie aurait pu être envisagée : la précipitation sous forme d'hydroxyde. Cependant, elle n'est pas testée dans ce cas, du fait de la présence de la matière organique en solution (c'est-à-dire les réactifs organiques ajoutés, mais également la matière organique co-extraite provenant de la plante, elle-même). Par exemple, pour le nickel, seul 11,9 % de cet élément a été récupéré après augmentation du pH à plus de 12 [170].

1.3 Objectifs

Les enjeux de ce chapitre sont donc d'étudier *i)* l'influence du type d'agent utilisé sur le rendement d'extraction des terres rares de *D. dichotoma* afin d'obtenir une solution contenant la teneur maximale en TR, *ii)* les conditions optimales de précipitation des TR sous forme oxalate en présence des complexants ajoutés et des autres impuretés *iii)* l'effet de la matière organique co-extraite de la plante sur cette précipitation et *iv)* la composition des solides obtenus après calcination.

Pour la précipitation sélective, des expériences seront réalisées avec des solutions synthétiques couplées à des simulations en équilibre aqueux.

2 Matériels et méthodes

2.1 Extraction des TR de la biomasse

La biomasse est lixiviée dans différentes solutions avec un rapport solide / liquide de 2,9 (3 g dans 100 mL) pendant 2 heures et sous agitation magnétique, pour identifier l'effet de chaque agent sur l'efficacité d'extraction des terres rares. Les solutions contenant Na_2EDTA dihydraté (99 % Fisher Chemicals) 0,05 M, l'acide citrique monohydraté (≥ 99,0 % ACS

Reagent) 1 M, l'acide glutamique monosodique monohydraté (99 %) 1 M), HNO_3 (67 - 69 % Optima Grade, Fisher Chemicals) 0,5 M et H_2SO_4 (96 - 98 % Sigma Aldrich) 0,25 M sont testées pour l'étape de lixiviation. De l'eau déionisée (Elga - Purelab Option) a été utilisée pour toutes les expériences.

2.2 Précipitation sélective des TR

Après l'extraction des terres rares de la biomasse, une précipitation sélective a lieu dans le lixiviat en ajoutant de l'acide oxalique dihydraté ACS (≥ 99,5 % Sigma Aldrich). Avant d'effectuer cette étape de précipitation, une modélisation en équilibre aqueux a été réalisée en utilisant le logiciel JCHESS pour optimiser le choix du pH de précipitation des TR et du rapport molaire d'acide oxalique. En outre, une expérience a été réalisée dans une solution synthétique préparée avec du nitrate de lanthane (III) hexahydraté (98+ % ACROS Organics ™) dans les conditions simulées pour valider le modèle.

a) Précipitation des TR en solution synthétique

- **Solution d'EDTA**

Des expériences sont réalisées en utilisant des solutions synthétiques : 300 mL d'EDTA (13,33 mM) contenant du $La(NO_3)_3$ (7,6 mM) comme représentant des TR. Un ajustement de pH est effectué avec une solution HNO_3 1 M et de l'acide oxalique est ajouté en stœchiométrie avec l'EDTA.

- **Solution acide**

Une masse de 1,00 g de nitrate de lanthane (soit 2,3 mmol) est ajoutée à la solution d'acide (H_2SO_4 ou HNO_3) 0,5 N (200 mL). Un ajustement de pH est réalisé avec une solution NaOH 1 M. Une solution d'acide oxalique 0,04 M (8 mmol) est ajoutée ensuite au mélange.

b) Précipitation sélective des terres rares en solution contenant la matière organique de la biomasse

Après lixiviation de la biomasse avec de l'EDTA (0,05 M), une étape de filtration est effectuée pour séparer les particules solides de la solution en utilisant des papiers filtres en cellulose à porosité de 0,45 µm (Whatman™). Le pH de la solution de lixiviation est de 4,5. Une solution d'HNO_3 (1 M) est utilisée pour ajuster le pH à 2,3. Cette diminution du pH entraîne la formation d'un précipité avant l'addition d'acide oxalique. Ce précipité appelé P_1,

est séparé et analysé. Dans un second temps, une masse d'acide oxalique de 5,00 g (équivalent à une concentration de 0,078 M) est ajoutée à la solution. Elle entraine l'apparition d'un précipité, qui est ensuite séparé, lavé avec de l'eau déionisée et séché à 100 °C. Le solide obtenu est calciné à 700 °C pendant 2 heures. Les écart-types sont calculés à partir des 3 réplicats réalisés sur cette expérience.

c) Modélisation des équilibres réactionnels

La spéciation des terres rares est étudiée et simulée en utilisant JCHESS (Chemical Equilibrium with Species and Surfaces), un logiciel conçu pour répondre aux besoins de modélisation géochimique permettant de définir l'état d'équilibre des systèmes à composants multiples par les concentrations des différentes espèces mises en jeu et d'autres paramètres tels que le pH et la température. Il est possible aussi de simuler des équations (oxydo-réduction, acido- basique, dissolution, précipitation et échange d'ions cationique).

Les concentrations et le pH peuvent être fixes ou variables, ce qui permet d'observer l'effet de la variation d'un paramètre sur la spéciation des terres rares dans différents milieux simples ou complexes. Dans cette étude, la température est fixée à 25 °C (paramètre constant).

Afin de calculer la composition des différents systèmes, la base de données utilisée est la version EQ3 / 6 en format JCHESS, contenant 1200 espèces aqueuses comprenant 98 couples redox, 1126 minéraux, 91 gaz, 74 types de sites d'adsorption, 3 colloïdes inorganiques et 3 colloïdes organiques. Elle est complétée par les valeurs des constantes de stabilité thermodynamique des différentes formes de complexation des TR (hydroxydes, carbonates, oxalate, oxydes, phosphates, sulfates, citrates, EDTA, nitrates et chlorures des TR) nécessaires à partir de la base de données critiques [12], [13] présentées en annexe 2.

Les équilibres chimiques ajoutés dans JCHESS sont exprimés selon l'équation.3.1 :

$$x\ A^{a+} + y\ B^{b-} \rightleftharpoons (AxBy)^{(x*a - y*b)} \qquad \text{[Eq.3.1]}$$

Avec une constante de complexation exprimée selon l'équation 3.2 :

$$k = \frac{[(A_xB_y)^{(x\times a - y\times b)}]}{[x\ A^{a+}]\times[y\ B^{b-}]} \qquad \text{[Eq.3.2]}$$

Les données sont rentrées sous le format suivant dans la base de données :

$$(A_xB_y)^{(x\times a - y\times b)}$$

composition = x A[a+], y B[b-]

$$\log K = \log \left(\frac{[(A_x B_y)^{(x\times a - y\times b)}]}{[x\ A^{a+}]\times[y\ B^{b-}]}\right) (T)$$

Où, (T) est la température à laquelle la constante a été déterminée (exprimée en °C).

Pour effectuer les modélisations, JCHESS utilise ces bases de données qui contiennent les constantes de complexation et de précipitation. Ainsi, pour que le calcul de la spéciation de la solution soit correct il faut que la base de données contienne l'ensemble des constantes de complexation des espèces qui pourraient se trouver en solution et que ces données soit bien rentrées sous le bon format.

3 Résultats et discussion

3.1 Extraction des TR à partir de la biomasse

L'influence du type de solvant sur l'efficacité d'extraction des terres rares a été testée. Tout d'abord, une lixiviation simple de la biomasse avec de l'eau déionisée a été réalisée. Les acides forts HNO_3 et H_2SO_4, les complexants glutamate, citrate et l'EDTA (H_2Y^{2-}) en tant qu'agent chélateur sont testés. Les rendements d'extraction (%) des terres rares majoritaires dans chaque cas sont obtenus en analysant la concentration des terres rares en milieu aqueux après filtration et comparé à la teneur initiale de la plante. Ce travail est également fait pour les autres éléments principaux contenu dans la plante, et les résultats sont présentés sur la figure 3.2.

a) Extraction à l'eau

Les résultats montrent, en première observation, que les TR se comportent d'une façon très similaire lorsqu'ils sont extraits avec de l'eau. Ceci est d'ailleurs observé pour l'ensemble des milieux étudiés. Dans le cas de l'eau, un rendement d'extraction entre 40 et 60 % est observé. Cette extraction douce est certes non négligeable mais ne permet pas d'obtenir des rendements élevés. Pourtant, elle est effectuée dans des conditions optimales, car la biomasse est broyée finement (taille de particules moyenne de 369 µm) (et donc les phénomènes de diffusion sont limités), le rapport solide /l iquide est faible et la durée d'extraction est très longue.

En ce qui concerne les autres éléments, les pourcentages sont plus faibles (< 20 %), sauf le potassium qui a un rendement d'extraction très important (>80 %) dans l'eau, mais aussi dans toutes les autres solutions utilisées. L'aluminium semble avoir un comportement proche de celui des TR (32,5 %). De la matière organique est également extraite : elle est de 7,0 ± 0,2 g de carbone organique par litre d'extrait.

A notre connaissance, ce sont les seules expériences d'extraction directe faites sur des hypaerccumulateurs de TR. Il n'est donc pas possible de comparer ces valeurs à d'autres travaux. Cependant, au regard des expériences faites sur d'autres hyperaccumulateurs, notamment *A. murale* pour le nickel qui a un rendement d'extraction de 80 % dans l'eau, l'extraction est moins bonne dans le cas des TR. Il faut cependant noter que ces valeurs semblent être très dépendantes de la biomasse utilisée, avec des extractions de 50 % pour *R. bengalensis*, par exemple [179].

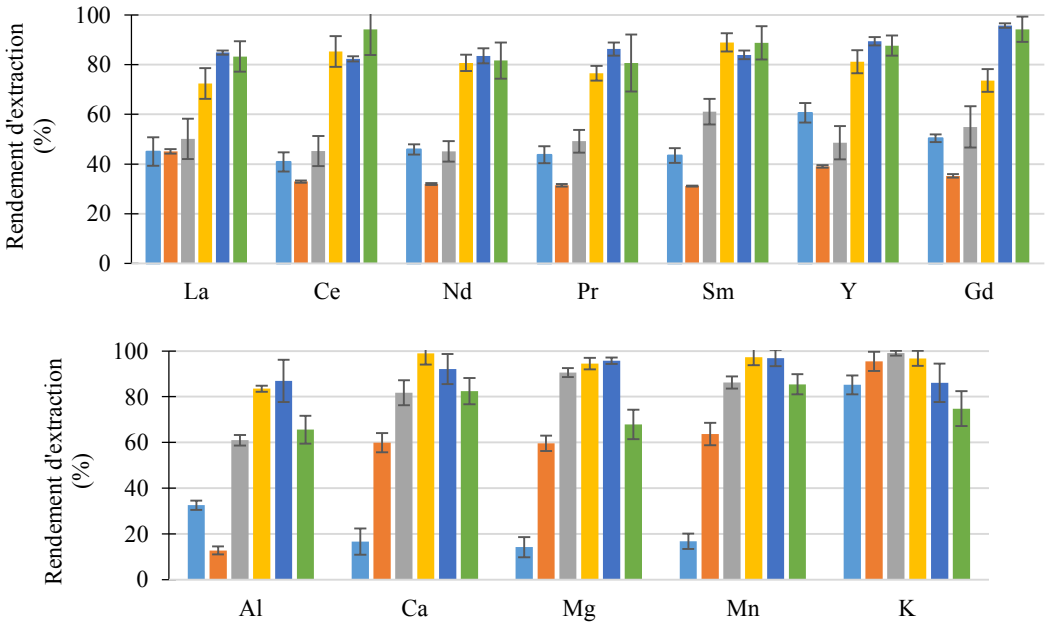


Figure 3.2 : Rendement d'extraction des TR et des autres éléments (%) par les différentes solutions : H_2O ; Glutamate ; Citrate ; H_2SO_4 ; HNO_3 ; H_2Y^{2-}

b) Extraction à l'acide

Pour les TR cibles, ainsi que pour les autres éléments, l'extraction avec les 2 acides (sulfurique et nitrique) aux mêmes normalités (0,5 N) est proche. Dans tous les cas, les rendements d'extraction sont supérieurs à 70 % et peuvent dépasser les 90 % (par exemple le gadolinium avec l'acide nitrique). Comparant ces rendements à ceux de l'extraction à l'eau,

on remarque que l'acidité de la solution extraction, peu importe la nature de l'acide (nitrique ou sulfurique) améliore l'extraction des TR en favorisant leur décomplexation des molécules organiques auxquelles elles sont liées et par conséquent, leur libération en solution (figure 3.1). L'extraction à l'acide à partir d'une plante est aussi favorable pas seulement dans le cas de *D. dichotoma* mais aussi d'autres hyperaccumulateurs notamment *A. murale* [171].

Une analyse de COT du lixiviat acide est réalisée et les résultats montrent le même ordre de grandeur en carbone organique dans ce lixiviat acide que dans l'eau avec une valeur de $6{,}40 \pm 0{,}01$ g L^{-1}. Cela montre que l'acidité semble permettre une déstabilisation des complexes de la matière organique permettant la libération des TR, mais ne dissout pas plus de molécules organiques que peut le faire l'eau.

c) Extraction avec agents de complexation

Dans les solutions de citrate et glutamate, les rendements d'extraction des TR sont 50,7 et 35,3 % respectivement. Ces résultats montrent que la complexation des TR avec ces agents n'est pas favorable dans ces milieux, alors que les constantes de complexation des TR sous forme citrate sont importantes (Log K entre 7,1 et 7,8 selon l'élément de TR [208]). Le rendement d'extraction obtenu dans l'eau parait être meilleur pour certaine TR, notamment l'yttrium.

En ce qui concerne les autres éléments, le rendement d'extraction en solution citrate est important avec des rendements supérieurs à 80 %, alors que pour l'aluminium 60 % sont extraits de la plante. L'aluminium est le seul trivalent parmi ces éléments et cela montre que ce chélatant (citrate) a une affinité moins importante sur les trivalents comme les TR que les autres cations (par exemple, les Log K des citrates de Ca et Mg sont 9,26 et 8,20 respectivement).

Les pKa de l'acide citrique sont 3,13 ; 4,76 et 6,39. L'extraction est réalisée à un pH élevé (≈ 8) pour avoir la prédominance de la forme déprotonée. Afin d'identifier l'effet de l'acidité de la solution sur le rendement d'extraction des TR, des expériences sont également réalisées avec l'acide citrique à deux autres pH (1,6 et 4) (figure 3.3). A pH 1,6, l'extraction est meilleure avec des rendements supérieurs à 70 %. L'augmentation du pH jusqu'à 4 aboutit à une diminution de 10 % environ. Celle-ci est encore plus prononcée à pH 8. Cela indique que le rendement d'extraction des TR est inversement proportionnel à l'acidité du milieu.

Donc, l'extraction des TR avec cette molécule est due à l'acidité de la solution et non pas au pouvoir chélatant du citrate.

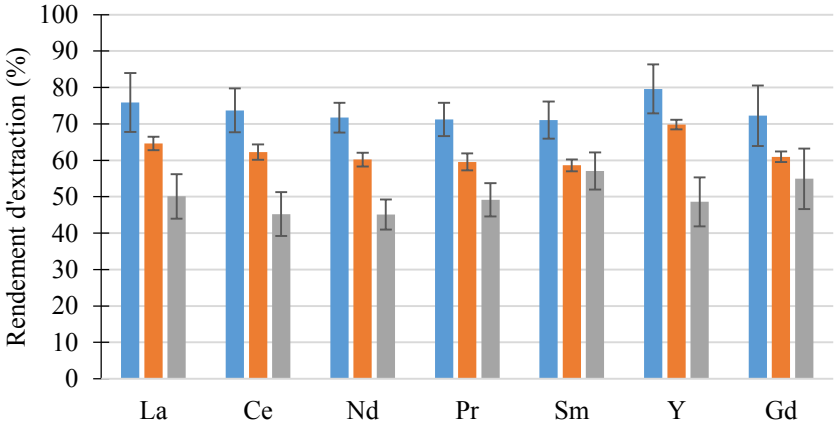


Figure 3.3 : Effet du pH sur le rendement d'extraction des TR (%) par l'acide citrique (1 M) : pH 1,6 ; pH 4 et pH 8

d) Extraction à l'EDTA

Avec l'EDTA, une concentration élevée des TR en solution est détectée, ce qui indique un rendement d'extraction très important (supérieure à 80 % pour certaines TR, notamment pour le Ce et Y avec 94 % chacun) (figure 3.2). Le pH de la solution d'extraction est 4,5, donc l'extraction des TR dans ce cas est due au pouvoir chélatant de l'EDTA pour se complexer fortement avec les TR. Ceci est confirmé par les constantes de complexation des TR avec le ligand d'EDTA qui sont relativement élevées, avec des log K entre 15 et 20. Elles sont certainement supérieures à celles des différents composés liés aux TR dans la biomasse (matière organique). En comparant ces résultats avec le cas du citrate, les rendements d'extraction plus faibles s'expliquent par la plus faible stabilité des complexes citrate-TR en milieu riche en MO.

e) Conclusion

En conclusion, les TR sont extractibles directement depuis la biomasse avec des rendements importants (> 80 %) soit avec des complexants forts (de type EDTA), soit en présence d'acides forts. Ce sont ces deux options qui sont sélectionnées dans la suite. Il s'agit maintenant de récupérer ces TR *via* une précipitation avec l'acide oxalique, $C_2H_2O_4$.

3.2 Précipitation sélective des TR à partir d'une solution contenant de l'EDTA

Contrairement aux solutions d'extraction des acides forts inorganiques (HNO_3 et H_2SO_4), l'utilisation d'EDTA comme agent extractant induit une augmentation de la matière organique en solution (l'EDTA est une molécule organique). Ainsi, dans les extraits, deux types de matières organiques sont présentes : l'EDTA et la matière de la plante qui s'est solubilisée (appelée MO dans la suite). Cependant, il n'existe pas de données dans la littérature étudiant le comportement de la précipitation des TR par $C_2H_2O_4$ et en présence d'EDTA à de fortes concentrations. L'enjeu de cette partie est donc de connaitre l'influence de l'EDTA et de la MO sur la précipitation avec l'acide oxalique. Pour cela :

- Une modélisation de la spéciation des terres rares en présence d'EDTA et d'acide oxalique est mise en œuvre et validée par des expériences en milieu synthétique.
- Les paramètres optimaux de précipitation sont déterminés *via* le modèle.
- L'influence de la MO est dans un second temps analysée en effectuant les expériences sur de vrais extraits.

a) Equilibres réactionnels mis en jeu

L'ajout d'acide oxalique dans une solution contenant des TR et de l'EDTA va modifier la spéciation des métaux. La figure 3.4 rassemble l'ensemble des formes des 3 espèces en présence : les terres rares, l'EDTA et l'acide oxalique. Dans ce milieu, les réactions compétitrices qui peuvent avoir lieu sont notamment :

Réaction de précipitation des oxalates de TR (Ox = C_2O_4) :

$$3Ox^{2-} + 2TR^{3+} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Ox_3TR_{2(s)} \qquad [Eq.3.3]$$

Réaction de complexation des TR avec EDTA (Y^{4-}) :

$$TR^{3+} + Y^{4-} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Y(TR)^{-} \qquad [Eq.3.4]$$

Réaction de déprotonation de l'acide oxalique :

$$H\text{-}Ox^{-} + H_2O \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} Ox^{2-} + H_3O^{+} \qquad [Eq.3.5]$$

Idéalement, pour favoriser la précipitation, la forme TR^{3+} et $C_2O_4^{2-}$ (ou Ox^{2-}) (pH > 4,3) est à privilégier pour former le complexe insoluble $(Ox)_3TR_2$.

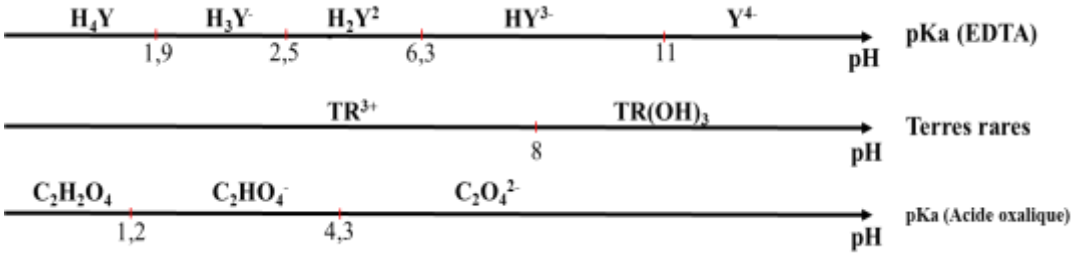


Figure 3.4 : Les différentes formes de l'acide oxalique, de l'EDTA et des TR en fonction du pH

Cependant, en présence d'EDTA, les TR sont complexées théoriquement pour des pH supérieurs à 1,9.

Deux éléments sont également à prendre en compte :

- La très faible solubilité du précipité $(Ox)_3TR_2$ (K_s entre 5.10^{-30} et $4{,}5.10^{-32}$ [205]). Ceci implique que la présence d'une très faible quantité d'acide oxalique déprotonné peut engendrer la formation du précipité. Cette dernière entraine inévitablement le déplacement de la réaction [Eq.3.5] dans le sens (1).
- Seules les constantes pour Y^{4-} et HY^{3-} avec les TR sont disponibles dans la littérature. Cependant au vu de l'excès d'EDTA introduit lors des extractions (22 fois plus : 25 mmol d'EDTA pour 1,13 mmol de TR), les TR sont complexées en totalité avec ces 2 formes jusqu'à pH 2.

Seule, une modélisation prenant en compte toutes ces données peut permettre de trouver des conditions optimales de précipitation. C'est pour cette raison qu'une modélisation a été effectuée grâce au logiciel JCHESS.

b) Validation de la simulation de spéciation des TR dans une solution d'EDTA et d'acide oxalique

Des solutions synthétiques de lanthane (7,8 mM) (élément représentatif des TR) et d'EDTA (13,3 mM) sont préparées et de l'acide oxalique en stœchiométrie avec l'EDTA est ajouté à différents pH (de 2 à 8,5). La figure 3.5 présente les quantités de lanthane récupérées sous forme de précipité (a) ainsi que celles restantes en solution (b). Cette figure montre également les modélisations de spéciations obtenues à 25 °C, pour ces mêmes valeurs. Il est possible de constater une bonne concordance entre les données expérimentales et les valeurs théoriques. La simulation de spéciation est ainsi validé.

Les résultats présentés permettent également de conclure qu'à pH entre 2 et 3, la précipitation totale du lanthane se produit sous forme d'oxalate dans les conditions présentes. Au-dessus de cette zone de pH, la forme soluble du complexe YLa^- devient prédominante, pour atteindre le maximum à pH 7.

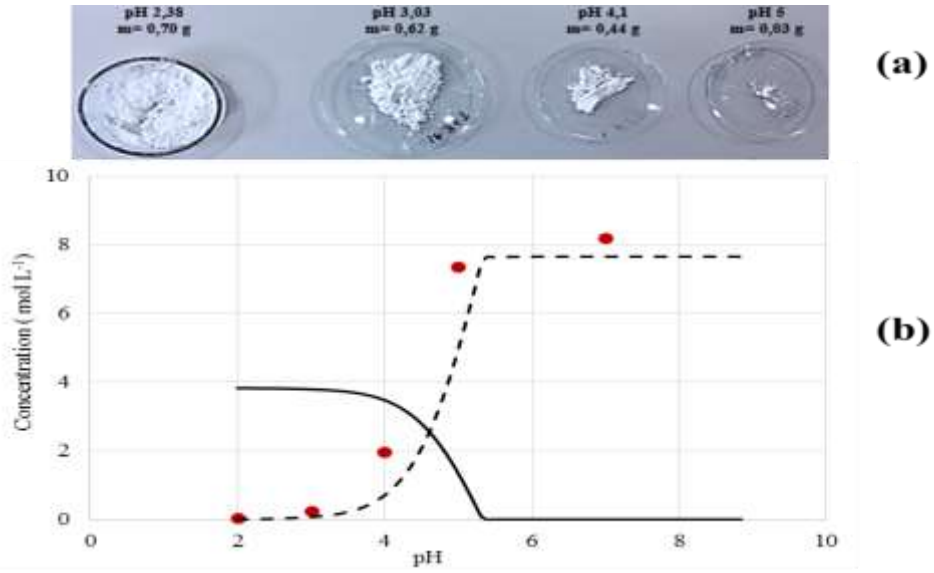


Figure 3.5 : Quantité de lanthane obtenue sous forme de précipité (a) et concentration restante en solution (●) couplée aux modélisations de spéciations obtenues : —— Ox_3La_2 ; - - - - YLa^- (b)

La simluation indique également que, lorsque le rapport molaire EDTA/ $C_2H_2O_4$ augmente, le pH de complexation total de La avec l'EDTA diminue (passant de 5,2 à 4,6, lorsque la concentration d'EDTA est multipliée par 5). A l'inverse, lorsque la quantité d'acide oxalique est multipliée par 5, le pH de complexation augmente à 6. L'excès d'EDTA et d'acide oxalique par rapport au lanthane joue un rôle sur la stabilité du précipité d'oxalate de TR. Plus cet excès est important, plus le précipité est présent à des pH élevés. En revanche le complexe avec l'EDTA se forme toujours au même pH. Les transitions sont donc plus marquées.

Sur la base de ces résultats, il est possible de conclure que les terres rares précipitent sous forme d'oxalate en-dessous de pH 3 même en présence d'une forte concentration d'EDTA en solution.

c) Détermination des conditions optimales de précipitation sur des extraits réels

Lors de la précipitation par l'acide oxalique des TR contenues dans les extraits réels, outre la présence de la MO, 2 autres facteurs sont à prendre en compte : *i)* la présence de calcium, connu pour précipiter facilement avec l'acide oxalique [209] et *ii)* la faible concentration en TR en solution, qui, par jeu d'équilibre, peut limiter la formation d'Ox_3TR_2 insoluble par rapport aux formes solubles Ox_3TR^{3-}, Ox_2TR^- et $OxTR^+$. La modélisation permet d'étudier l'influence de ces 2 facteurs.

Ainsi, en considérant que l'ensemble des TR ont le même comportement que le lanthane soit une concentration de 1,13 mM), que la concentration en calcium est de l'ordre de 0,1 g L^{-1} (2,5 mM) et que l'EDTA et l'acide oxalique sont en très large excès (50 mM et 75 mM respectivement), les modélisations montrent qu'entre pH 2 et 4, l'ensemble du calcium est sous forme CaC_2O_4, H_2O. Celui-ci va précipiter préférentiellement avec l'oxalate en raison des données thermodynamiques et de sa plus forte concentration. Comme le montre le tableau 3.1, la formation de l'oxalate est fortement influencée par la quantité d'acide ajouté (en restant en excès) et le pH.

Tableau 3.1 : Effet de la quantité d'acide oxalique ajoutée et du pH, sur la précipitation de l'oxalate de lanthane (mmol)

Acide oxalique ajouté (mmol)	pH 2	pH 3	pH 4	pH 4,5	pH 5
0,025	0,56	0,55	0,39	0	0
0,05	0,56	0,56	0,5	0,24	0
0,075	0,56	0,56	0,51	0,35	0
0,1	0,56	0,56	0,5	0,38	0
0,15	0,56	0,56	0,46	0,35	0

Ces résultats montrent qu'à pH 4 la faible quantité de TR en solution favorise la formation d'autres formes solubles d'oxalate de TR et que cela dépend de la stœchiométrie de l'acide oxalique. Il existe un optimal se situant autour de 0,075 M. Un excès induit une diminution de rendement de précipitation. Ceci s'explique par la plus forte présence d'acide oxalique déprotonné en solution, déplaçant les équilibres. En revanche, lorsque le pH diminue, ce phénomène est moins marqué, voir disparait complètement à pH 2. L'acide oxalique en excès reste protoné et n'influence pas les équilibres.

En conclusion, pour favoriser la précipitation des TR sous forme oxalate en milieu EDTA, l'acidification des extraits autour de pH 2 est une option séduisante et permet de

maximiser le rendement quelle que soit la quantité d'acide ajoutée. Cependant, l'ajout d'environ 0,075 M d'acide oxalique est quand même privilégié dans la suite.

d) Précipitation sélective des terres rares en conditions réelles

Dans l'étape précédente, les conditions optimales de précipitation ont été déterminées. Il s'agit maintenant d'évaluer l'influence de la MO dissoute lors de l'extraction en présence d'EDTA sur la précipitation des oxalates de TR. Pour rappel (cf. chapitre 1), cette dernière peut avoir une très forte influence sur les réactions classiques en hydrométallurgie. Ici, le contenu en carbone organique est de l'ordre de 7,0 ± 0,2 g L^{-1}. Une telle concentration peut influencer le comportement des TR à la précipitation. D'autre part, ces expériences doivent donner des indications sur le comportement des minéraux co-extraits.

i. Ajustement du pH

Dans un premier temps, l'extrait à pH 4,1 est acidifié avec de l'acide nitrique 1 M afin d'atteindre le pH défini précédemment (*ca* 2,3). Cette diminution entraine la formation d'un premier précipité P_1 (6,5 g L^{-1}) provenant de la protonation de l'EDTA. En effet, une simulation d'équilibre montre qu'à ce pH, 31,5 % de la molécule est sous forme H_4Y, soit 4,6 g L^{-1}. Cette précipitation est confirmée par une analyse DRX (figure 3.6). Tous les pics identifiés correspondent à l'EDTA. Aucune autre molécule n'est identifiée. Il est à noter que le rapport molaire EDTA / TR_{plante} utilisé est de 21 environ pour s'assurer que les réactions de compétition entre les TR et les autres éléments présents en solution n'influencent pas leur extraction.

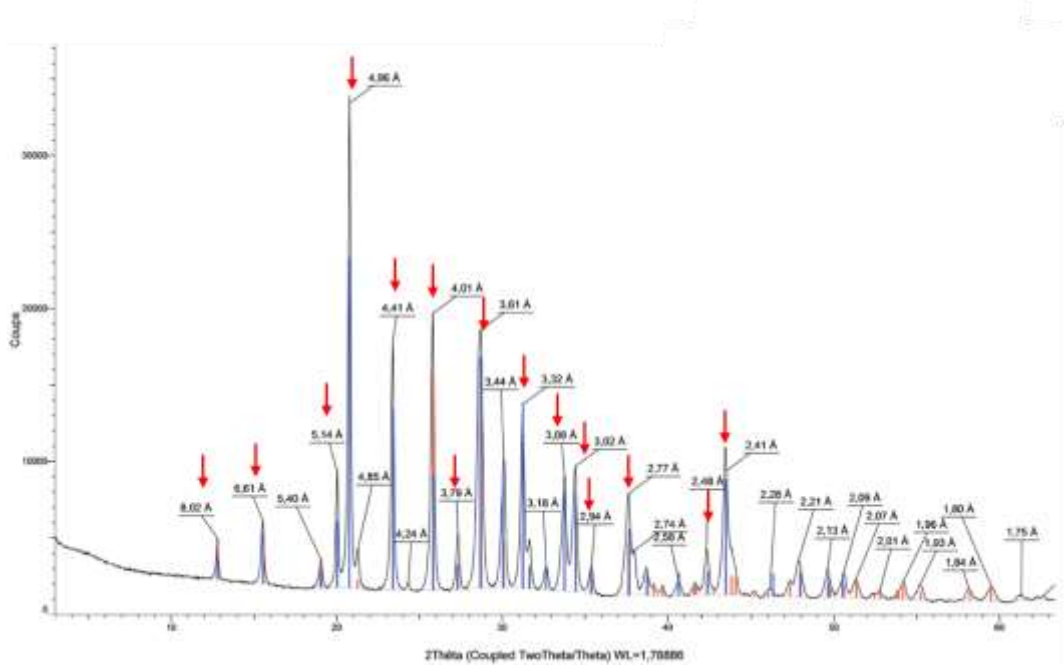


Figure 3.6 : Analyse DRX du premier précipité (P_1) obtenu après diminution de pH (les flèches correspondent aux pics caractéristiques de l'EDTA)

L'analyse élémentaire de ce solide montre que moins de 2 % des TR sont perdus lors de cette étape. D'autres éléments sont aussi identifiés : 6,5 % et 1,5 % respectivement pour le phosphore et le calcium. Pour les autres éléments, seul entre 0,4 et 0,6 % par rapport à la teneur initiale dans la biomasse est retrouvé dans P_1.

Cette étape pourrait être, à terme, un moyen de recycler une partie de l'EDTA, sans compromettre la récupération des terres rares.

ii. Précipitation des TR avec l'acide oxalique

Après filtration du premier précipité, l'acide oxalique est ajouté dans l'extrait à température ambiante sous agitation, entrainant une diminution du pH à 1,3. La formation du précipité P_{ox} est instantanée. Après filtration, l'analyse de l'extrait montre que les rendements de précipitation des TR sont presque totaux : seules des traces de terres rares sont détectées en solution. Les concentrations de Ce, Gd, Pr et Sm sont sous la limite de détection (de 10 µg L^{1}) et moins de 1 % reste en solution pour les 3 autres éléments majoritaires (La, Nd, Ce). Ainsi, le procédé mis en œuvre dans son intégralité a permis de récupérer entre 65,9 et 72,2 % des TR présents dans la plante. La MO n'a pas d'influence particulière sur les opérations mises en œuvre.

Il est à noter que, contrairement aux résultats de la modélisation de la spéciation de TR en solution, le calcium reste en grande partie en solution. Seul 12,6 % de cet élément présent en solution se retrouve dans P_{ox} (et 1,5 % dans P_1). Ce résultat peut s'expliquer par la présence de la MO qui peut avoir une affinité plus importante avec cet élément qu'avec les TR.

Le solide récupéré (2,56 g L^{-1} d'extrait, 42,6 mg g^{-1} de biomasse brute) est lavé à l'eau déionisée, permettant d'éliminer majoritairement le sodium, provenant de l'ajout d'EDTA lors de l'extraction (19,5 mg). Finalement le précipité contient 4,62 % (27,3 mg) de TR (tableau 3.2), soit un solide 13 fois plus concentré que la plante de départ. La pureté des oxalates de TR est difficilement calculable, car l'hydratation de ces molécules est inconnue (elle peut atteindre 6 H_2O). En considérant des oxalates non hydratés, les TR représentent seulement 8,4 % en masse du solide.

Les impuretés élémentaires majeures sont le calcium, le phosphore, avec respectivement 0,5 et 0,1 %. Au total, les impuretés analysées représentent 0,7 % du solide (tableau 3.2). De l'aluminium est présent, tout comme le plomb qui devient le 5ème élément (hors TR) le plus abondant alors qu'il était mineur par rapport aux autres éléments présent dans la plante (0,008 %). Les autres éléments qui ne sont pas présentés dans ce tableau (Mg, Mn, Cu, Zn, *etc.*) sont sous la limite de détection. Il semble, par conséquent que, là encore, une grande quantité d'EDTA précipite suite à la diminution du pH due à l'ajout de l'acide oxalique. Ceci est confirmé par une nouvelle analyse DRX présenté sur la figure 3.7. Aucun pic lié aux oxalates de TR n'a été identifié, montrant bien, la prédominance de l'EDTA.

Tableau 3.2 : Composition élémentaire du précipité P_{ox} ($\%_{massique}$)

Elément	**∑TR**	**Ca**	**P**	**K**	**Al**	**Pb**	**Na**	**S**
$\%_{massique}$	4,621	0,456	0,117	0,043	0,029	0,028	0,020	0,015
Ecart-type (%)	0,489	0,012	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,000

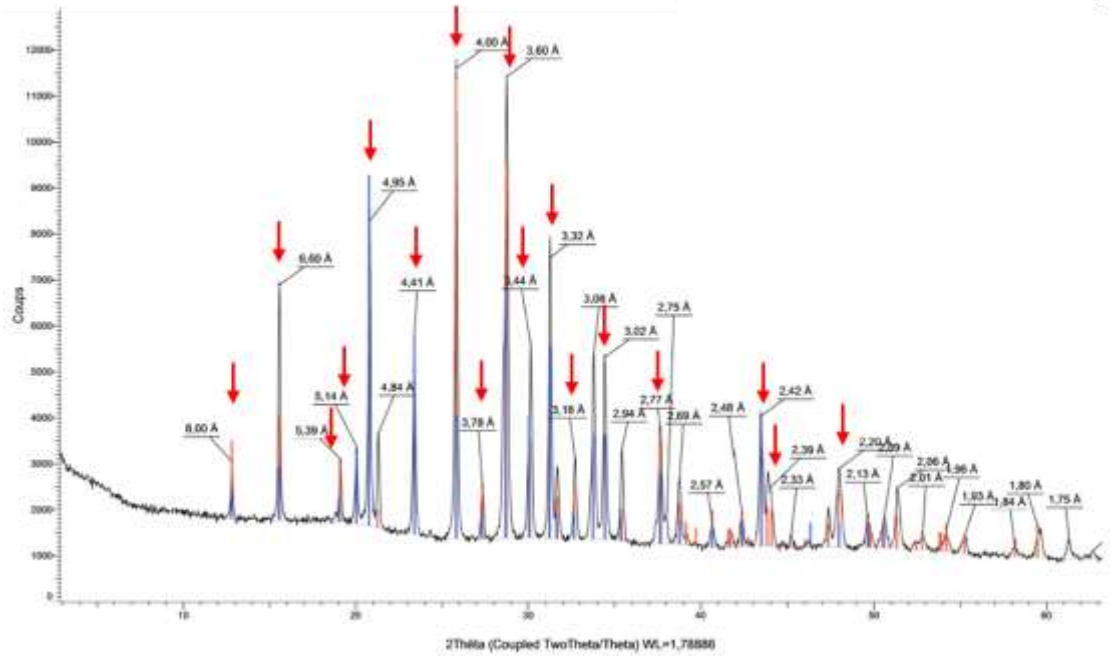


Figure 3.7 : Analyse DRX du précipité P_{ox} obtenu suite à l'ajout de l'acide oxalique dans l'extrait (les flèches correspondent aux pics caractéristiques de l'EDTA).

Le résultat est de l'ordre de grandeur de ce qu'il est possible d'obtenir après traitement des phosphogypses par hydrométallurgie [210] (concentration massique entre 5 et 6 %), mais avec des impuretés cationiques bien moindres. Un contrôle du pH plus rigoureux et une optimisation des quantités d'EDTA utilisées lors de l'extraction permettraient très certainement d'améliorer significativement la teneur en TR du précipité P_{ox}.

e) Conclusion

La figure 3.8 récapitule la répartition des TR au niveau des différentes étapes du protocole. L'utilisation de l'EDTA permet d'extraire 87,2 % des TR en moyenne à partir de la biomasse (12 % restent dans le résidu). Ensuite, l'utilisation de l'acide oxalique permet de récupérer 79,5 % des TR lixiviées (soit 69,3 % par rapport à la teneur de la biomasse). Par rapport à la totalité des TR, 1,8 % reste dans le filtrat final. Cela montre que la matière organique n'a pas d'influence sur le rendement de précipitation des TR. L'impureté majeure du précipité P_{ox} est le calcium avec 0,46 %. Par contre, l'utilisation de l'EDTA en excès par rapport à la teneur de la biomasse en TR entraine l'apparition d'un premier précipité (P_1) due à la protonation de l'EDTA. Ce dernier est aussi détecté à des teneurs élevées dans le précipité obtenu suite à l'ajout de l'acide oxalique (P_{ox}).

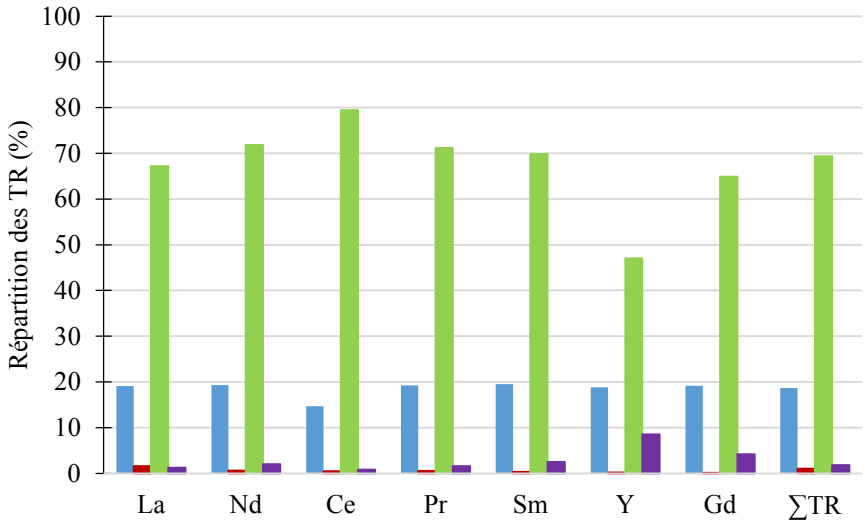


Figure 3.8 : Répartition des TR dans les différentes étapes du procédé : Biomasse ; P_1 ; P_{ox} ; Filtrat final

3.3 Précipitation sélective des TR à partir des solutions de lixiviation acides

L'extraction des terres rares depuis la plante est fortement influencée par la présence d'acide. Ainsi, la précipitation de ces éléments par l'acide oxalique après l'extraction avec deux acides minéraux, H_2SO_4 et HNO_3 (0,25 et 0,5 M respectivement) sont étudiés dans la suite.

a) Précipitation des TR en solution H_2SO_4

Les complexes de sulfates-TR sont probablement les complexes inorganiques liés aux TR qui ont été le plus étudiés. Plusieurs chercheurs ont identifié en solution les deux formes $TR(SO_4)^+$ et $TR(SO_4)_2^-$ [16]. En absence d'autres ligands, la forme dominante des sulfates de TR est sous forme $TR(SO_4)^+$. L'enjeu de cette partie est de vérifier si la complexation des TR sous cette forme dans le milieu peut diminuer le rendement de précipitation des TR avec l'acide oxalique. Pour cela :

- Une modélisation des spéciations des terres rares en solution H_2SO_4 et acide oxalique est mise en œuvre et validée ensuite par des expériences en milieu synthétique.
- Les paramètres optimaux de précipitation sont déterminés *via* le modèle.
- La précipitation des TR est effectuée en conditions réelles.

i. Equilibres réactionnels mis en jeu

Dans une solution d'acide sulfurique, les TR réagissent avec l'ion sulfate pour avoir la forme dominante $TR(SO_4)^+$. Par contre, l'addition de l'acide oxalique à cette solution peut modifier la spéciation des TR dans le milieu pour favoriser leur précipitation. Pour cela, deux éléments sont à prendre en considération :

- Les constantes de stabilité des deux formes compétitrices dans ce milieu : $(Ox)_3TR_2$ et $TR(SO_4)^+$.
- L'acidité du milieu qui peut être défavorable à la précipitation des oxalates de TR.

Pour cette raison, une modélisation est effectuée grâce au logiciel JCHESS qui permet de trouver les conditions optimales de cette précipitation.

ii. Validation de la simulation de spéciation des terres rares dans une solution d'acide sulfurique et d'acide oxalique

La simulation réalisée avec JCHESS est présenté en figure 3.9. A pH inférieur à 0,5, la forme $La(SO_4)^+$ soluble est dominante. Dans ces conditions, l'acide oxalique est sous forme $C_2H_2O_4$ (pH << pKa = 1,2). Au-delà de ce pH, la précipitation des oxalates de lanthane débute pour atteindre son maximum autour de pH 2 et 3. La forme $La(SO_4)^+$ n'est alors plus présente. A partir de pH 3, une concentration non négligeable d'Ox_3La^{3-} apparaît. Sur la base de ces résultats, le pH de la solution doit être fixée entre 2 et 3 pour avoir une précipitation totale des TR sous forme oxalate.

Cette compétition entre les deux formes peut être due aux constantes de stabilité du même ordre de grandeur entre celles des sulfates de TR ($TR(SO_4)^+$) avec log K = 3,59 à 3,83 [16], [207], [208], et celles des oxalates de TR qui sont comprises entre 5,83 et 7,14 [24].

Une fois les conditions optimales de pH définies, l'expérience de précipitation est réalisée en solution synthétique. Une solution d'H_2SO_4 0,25 M (200 mL) est ajustée avec du NaOH 1 M pour obtenir un pH entre 2 et 3 (pH recommandé pour la précipitation des oxalates de TR). Ensuite 1,00 g de nitrate de lanthane (soit 2,3 mmol) est ajouté en solution. Le pH de la solution est de 2,3. Suite à l'addition d'une solution d'acide oxalique 0,04 M (8 mmol) au mélange, le précipité d'oxalate de lanthane apparait directement.

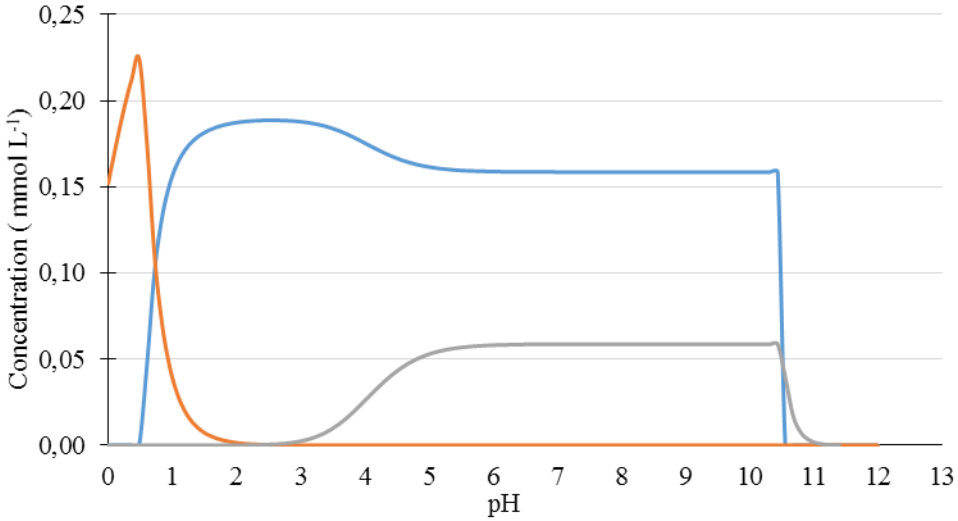


Figure 3.9 : Modélisation de la précipitation des oxalates de TR en milieu H_2SO_4 (T = 25 °C ; [H_2SO_4] = 0,25 M ; [La^{3+}] = 0,23 mmol L^{-1}), en fonction du pH : Ox_3La_2 ; $LaSO_4^+$; Ox_3La^{3-}

iii. Précipitation sélective des terres rares en conditions réelles

Dans l'étape précédente, les conditions optimales de précipitation ont été définies et validées en milieu synthétique. Il s'agit maintenant d'évaluer l'influence de la MO et la présence d'autres éléments (métaux et autres) sur la précipitation des oxalates de TR.

Suite à l'extraction réalisée en solution d'H_2SO_4 (0,25 M) à partir de la biomasse, le lixiviat est à pH 0,8. Un ajustement de pH est fait avec du NaOH 1 M pour atteindre un pH de 2,6. Après l'addition de l'acide oxalique (8 mmol pour 0,37 mmol de TR), un précipité apparait directement. Après filtration, ce dernier est rincé avec 200 mL d'eau deionisée. L'analyse de l'extrait et du précipité montrent que 90 % des TR ont précipité en moyenne et les 10 % qui restent en solution sont majoritairement le La et l'Y. La figure 3.10 présente le pourcentage de précipitation des TR sous forme oxalate par rapport à la teneur initiale de la plante, ainsi que ce qui reste en solution. Les résultats montrent que les TR ont précipité grâce à l'addition d'acide oxalique avec un pourcentage de 68,6 % en moyenne, par rapport à la masse de TR présente dans la biomasse sèche.

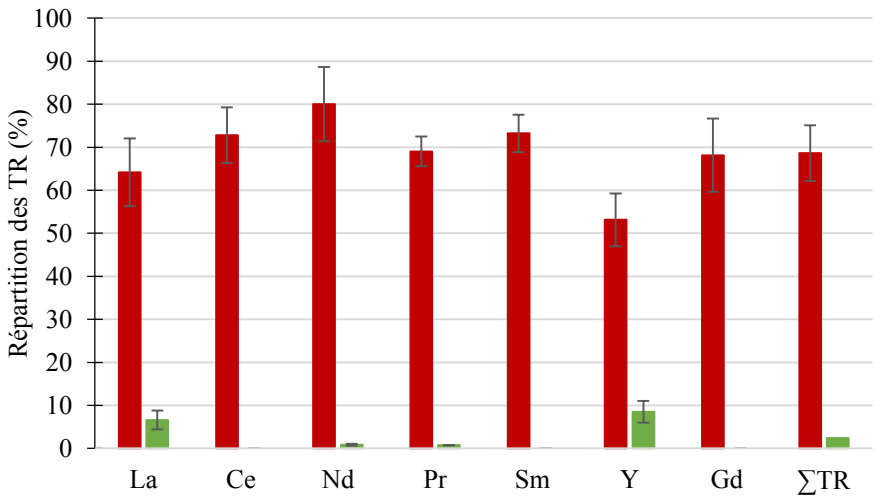


Figure 3.10 : Pourcentage de précipitation des TR sous forme oxalique par rapport à la teneur intiale de la plante : Précipité ; Filtrat final

Les autres éléments sont aussi analysés pour identifier à quelle pureté est le précipité d'oxalate de TR (tableau 3.3). D'après ce tableau, le pourcentage massique des TR dans ce solide est de 52,35 % (en oxalate). La totalité des impuretés occupe 3,13 % de la masse dont 2 % sont du sodium.

Tableau 3.3 : Composition du précipité oxalique ($\%_{massique}$ oxalate)

Elément	La	Nd	Ce	Pr	Sm	Y	Gd	Na	Ca	Al	K	S	Pb	P
%	21,00	14,66	7,47	4,08	2,31	1,84	0,99	2,00	0,39	0,31	0,22	0,11	0,08	0,02
Intervalle de confiance	4,86	2,70	2,29	1,88	0,89	0,45	0,37	0,69	1,30	0,17	0,10	0,05	0,02	0,01

Par rapport au précipité oxalique obtenu dans le cas de l'extraction avec l'EDTA, la teneur en TR dans le solide est 10 fois plus importante dans le cas présent (47 % au lieu de 4,6 %). Cette grande différence en $\%_{massique}$ est due à la présence d'EDTA illustrée en figure 3.7. Cependant, dans le cas de l'extraction avec H_2SO_4, la masse du précipité est 40 fois plus faible que celle obtenue avec l'EDTA. Les rendements de récupération sont similaires (en moyenne de 68,6 et 69,3 % respectivement). Il faut noter que, pour pouvoir comparer les deux procédés établis, il est nécessaire d'effectuer la calcination permettant d'obtenir le produit final sous forme oxydes.

b) Précipitation des TR en solution HNO_3

L'utilisation de HNO_3 0,5 M permet d'extraire 80 % des TR à partir de la plante. Le pH initial du lixiviat est de 0,5 et donc, une augmentation du pH entre 2 et 3 est nécessaire pour précipiter les TR avec l'acide oxalique selon la simulation déjà réalisée. L'ajustement est fait avec une solution de NaOH 1 M et le pH obtenu est de 2,56. Ensuite, une solution d'acide oxalique (0,04 M, 8 mmol) est ajoutée pour obtenir le précipité oxalate. La solution devient trouble mais aucune apparition de précipité n'est observée.

D'après la littérature, la solubilité des oxalates de TR (à 25 °C) augmente avec l'augmentation de la concentration du milieu en acide nitrique. Chung *et al* ont testé l'effet de la concentration d'acide oxalique, en fixant la concentration de la solution d'acide nitrique à 0,5 M [205]. Les concentrations en acide oxalique testées sont : 0,035 ; 0,085 ; 0,235 et 0,485 M pour une solution de TR de 0,1 M (137 fois plus concentrée que le cas présent). Plus la concentration en acide oxalique augmente plus la solubilité des TR diminue en solution. Inversement, la présence d'acide nitrique augmente la solubilité des oxalates. Le tableau 3.4 compare les conditions présentées par les auteurs à celles de l'expérience réalisée ici. Ces conditions sont également reportées sur les courbes de solubilités présentées sur la figure 3.11. Ces résultats montrent que les conditions appliquées ne peuvent engendrer la formation des précipités souhaités.

Tableau 3.4 : Comparaison des conditions expérimentales de précipitation des oxalates de TR en solution d'HNO_3

	Chung *et al*. 1998	**Expérience réalisée**
pH	Pas d'ajustement de pH	2,36
HNO_3	0,5 M	0,5 M
TR	100 mM	1,46 mM
Acide oxalique	0,035 - 0,485 M	0,0114 M

Dans un second temps, la concentration en acide oxalique a été multipliée par 10 (0,4 M d'acide oxalique). Les nouvelles conditions, reportées sur les diagrammes de Chung *et al* (figure 3.11), indique qu'un précipité d'oxalate de cérium et de néodymium doit apparaitre. En revanche, le lanthane reste en solution. Pourtant, après 1h, aucun précipité n'est apparu ; la solution est simplement devenue trouble. Outre les aspects cinétiques, il semble que la

présence de matière organique engendre une stabilisation des TR en solution, pouvant expliquer l'absence de solide sédimentant.

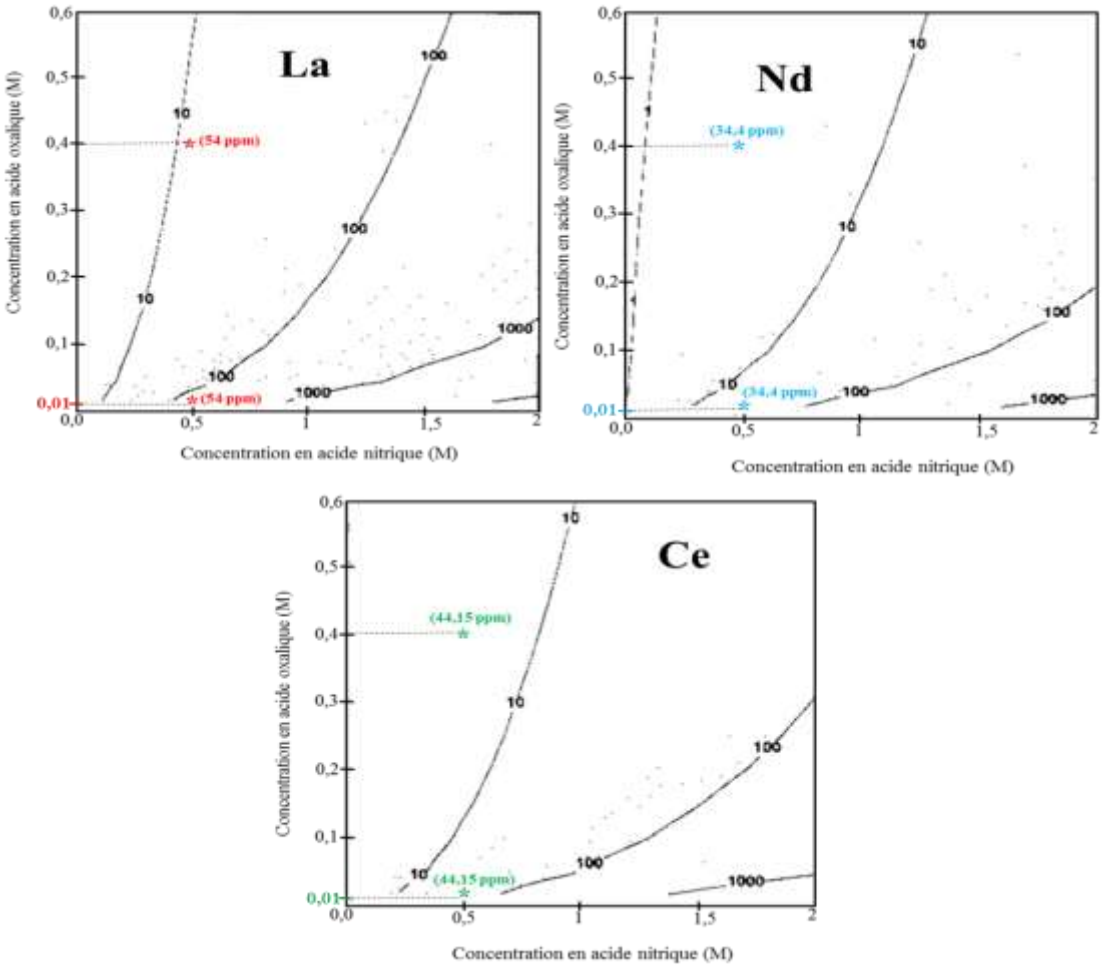


Figure 3.11 : Courbe de la solubilité des oxalates de TR (ppm) en fonction des concentrations en acide oxalique et nitrique (M) à 25 °C d'après Chung *et al*, sur lesquels les conditions expérimentales de cette étude sont placées

Enfin, afin de vérifier l'impact du dernier facteur jouant sur la précipitation (à savoir la concentration en TR), une quantité de 7 mmol de nitrate de lanthane est ajoutée à la solution de lixiviation (soit 1932 ppm). Un précipité apparait directement suite à cette addition. Cela montre qu'afin de précipiter les TR sous formes oxalates dans un milieu d'acide nitrique, une concentration minimale est indispensable. Ainsi, seuls des lixiviats très riches peuvent être traités *via* ce procédé. Cette méthode est inapplicable pour la fougère *D. dichotoma*.

c) Conclusion

Aucune étude n'a été trouvée pour comparer les constantes de solubilité des oxalates de TR en milieu sulfurique, par rapport à celles en milieu nitrique. Cependant les résultats obtenus montrent qu'il est possible de précipiter les TR avec de très bons rendements sous forme oxalate en milieu sulfurique. En milieu nitrique, la faible concentration des lixiviats ne permet pas d'atteindre cet objectif. Ceci montre que le contre ion de l'acide a un rôle prépondérant pour cette précipitation.

En conséquence, la précipitation des TR sous forme oxalate est possible en milieu H_2SO_4. Ce procédé requière un ajustement de pH entre 2 et 3.

3.4 Calcination des précipités oxaliques et formation des oxydes de TR

Deux précipités d'oxalates de TR ont été obtenus à partir de l'hyperaccumulateur *D. dichotama* après extraction en solution *i*) EDTA P_{ox} (1,2 g) et *ii)* acide sulfurique (0,09 g). Une étape de calcination est appliquée sur ces solides pour obtenir la forme oxyde des TR, forme présente sur le marché. La calcination du mélange d'oxalates de TR obtenus à partir de différentes sources, se fait à des températures élevées allant de 600 °C à 1000 °C, pour s'assurer de la transformation de la totalité des TR en oxydes [211]–[213]. Dans le cas présent, la température de calcination choisie pour les deux précipités oxaliques est de 700 °C, et le temps de 2 heures.

a) Oxydes de TR provenant de l'extraction à l'EDTA

i. Analyse élémentaire du précipité P_{ox} après calcination

La figure 3.12 présente le pourcentage massique des différents éléments (sous formes oxydes TR_2O_3, CaO, *etc.*) identifiés dans le précipité P_{ox} après calcination.

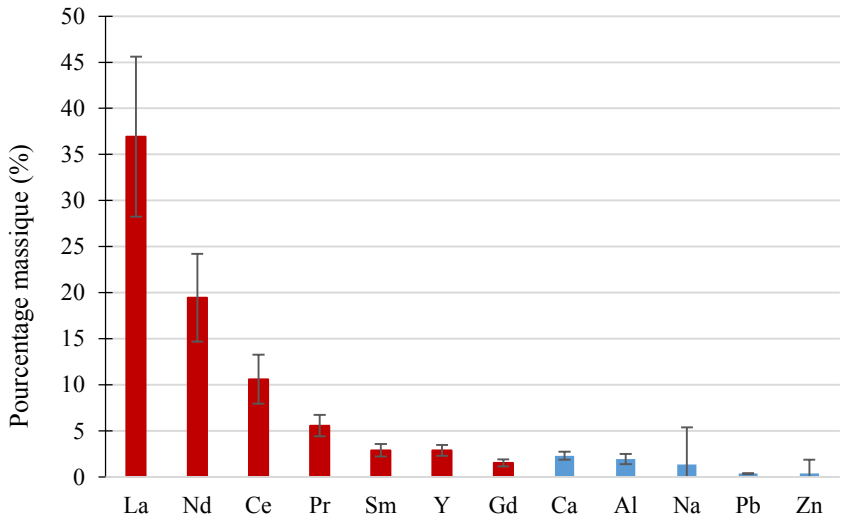


Figure 3.12 : Composition du précipité P_{ox} calciné à 700 °C pendant 2 heures (sous forme oxydes)

Les résultats montrent que le solide final obtenu est à 79,8 % composé d'oxydes de TR avec une incertitude de 19 %. Cette incertitude est calculée à partir de la totalité des erreurs qui peuvent avoir lieu au niveau des manipulations (pesée, volume liquide, dilution…) et des analyses notamment *via* l'ICP. Pour les impuretés, les éléments identifiés sont le calcium, l'aluminium provenant de la plante et le sodium provenant de l'EDTA essentiellement, avec des valeurs de 2,30, 1,94 et 1,34 % respectivement. Donc, la sélectivité de l'acide oxalique pour la précipitation des TR est démontrée par la faible teneur du solide final en impuretés.

Cependant le bilan sur les éléments analysés ne permet pas d'expliquer l'ensemble du solide (86,11 %). En effet, aucune perte en masse des éléments analysés n'a été signalée, à l'exception des K et P qui ont totalement disparu. Une analyse DRX a été effectuée afin d'identifier les phases présentes.

ii. Analyse DRX du précipité P_{ox} après calcination

La figure 3.13 montre que le solide n'est pas suffisamment cristallisé, avec trois pics importants, mais ces composés ne sont pas clairement identifiables. Outre le fait que la base de données ne contient pas les oxydes de néodyme, plusieurs phases contenant La, Ce et Ca peuvent expliquer le diffractogramme. De plus, l'interprétation des données ne permet pas de différencier les TR entre elles, puisque leurs propriétés sont trop proches.

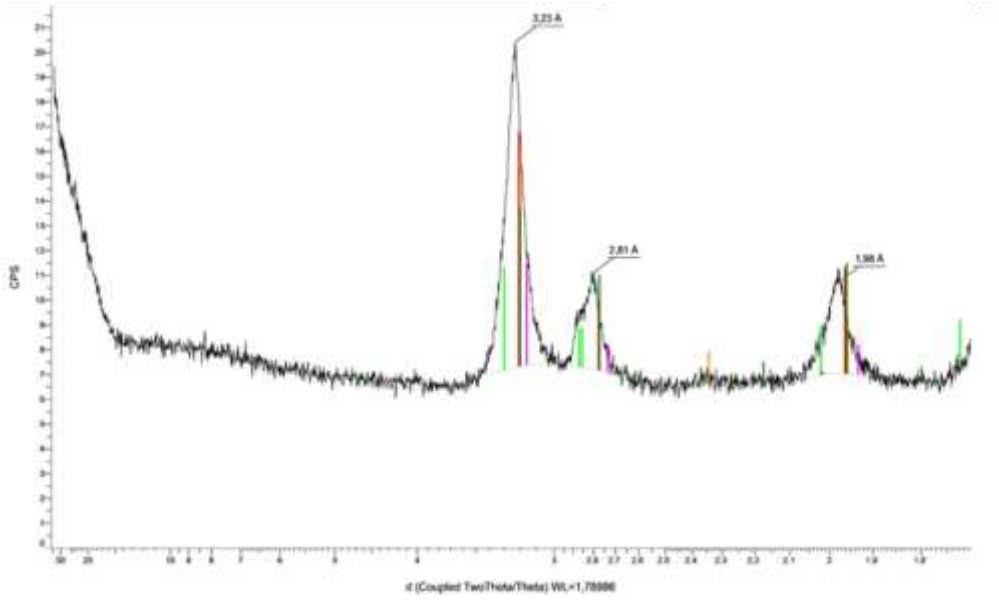


Figure 3.13 : Analyse DRX du P_{ox} après calcination à 700 °C :
LaHO ; Pr_6O_{11} ; Nd_2O_3 ; $Ce_{33}La_{33}Ca_{33}O_{15}$

L'analyse DRX illustre le fait que la formation des oxydes de TR à partir des oxalates n'est pas aussi simple que prévue. Pour cela, une analyse EDX / MEB peut permettre d'identifier les oxydes des TR présents dans le solide.

iii. Analyse EDX/MEB du précipité P_{ox} calciné

La figure 3.14 montre une analyse EDX représentative du solide P_{ox} calciné. Les 3 TR majoritaires (La, Ce et Nd) sont bien identifiées, ainsi que l'oxygène. Les autres éléments précédemment analysés sont sans doute en trop faibles concentrations pour être identifiés. En revanche, le carbone reste très présent, pouvant expliquer le manque de masse dans le bilan sur le solide. Une analyse CHONS semble indispensable, mais la très faible quantité de solide obtenue (50 mg) n'a pas permis de la réaliser. Ce carbone provient de la combustion des éléments organiques présents initialement dans le précipité, à savoir les oxalates mais également l'EDTA.

Zinin et Bushuev (2018) ont démontré récemment qu'une partie de ce carbone détecté dans le solide peut s'expliquer par la présence de calcium [214]. En effet, l'oxalate de calcium se décompose pour former les carbonates à T > 442 °C. Ces derniers inhibent la formation des oxydes de TR jusqu'à leur décomposition en CaO à 736 °C. Dans ces conditions, les TR

notamment le La et le Nd ont tendance à former des oxo-carbonates $TR_2O_2CO_3$. Les oxydes et les hydroxydes de TR réagissent avec le CO_2. Par conséquent, la présence des oxydes de TR (La et Nd) à ce stade-là, contribue à l'élimination du CO_2 du $CaCO_3$ selon l'équation 3.6. Les autres TR (Ce et Pr) ne passent pas par cette forme intermédiaire (oxo-carbonates), et ils se décomposent pour former directement les oxydes CeO_2 et Pr_6O_{11}. Cette étude permet d'expliquer en partie la présence de carbone dans le solide. D'autre part, elle montre qu'il aurait été nécessaire d'augmenter la température de calcination.

$$CaCO_3 + TR_2O_3 \longrightarrow CaO + TR_2O_2CO_3 \qquad [Eq.3.6]$$

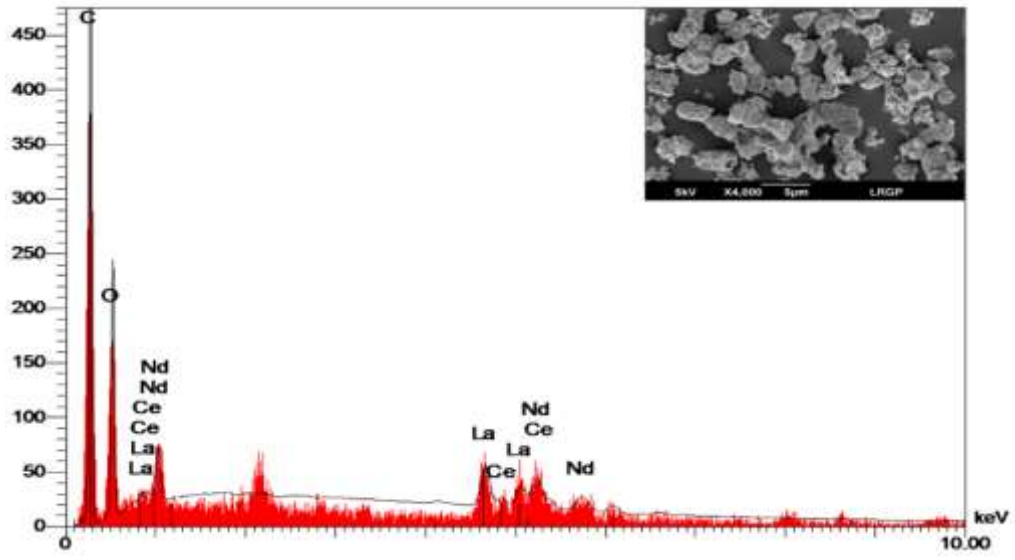


Figure 3.14 : Analyse EDX représentative du solide Pox calciné

b) Oxydes de TR provenant de l'extraction à l'acide sulfurique

i. Analyse élémentaire du précipité après calcination

Tout comme le précipité oxalate obtenu après extraction en milieu EDTA, celui de l'extraction en milieu sulfurique est analysé après calcination. La figure 3.15 présente les résultats, considérant là encore que la totalité des éléments sont convertis sous forme oxydes.

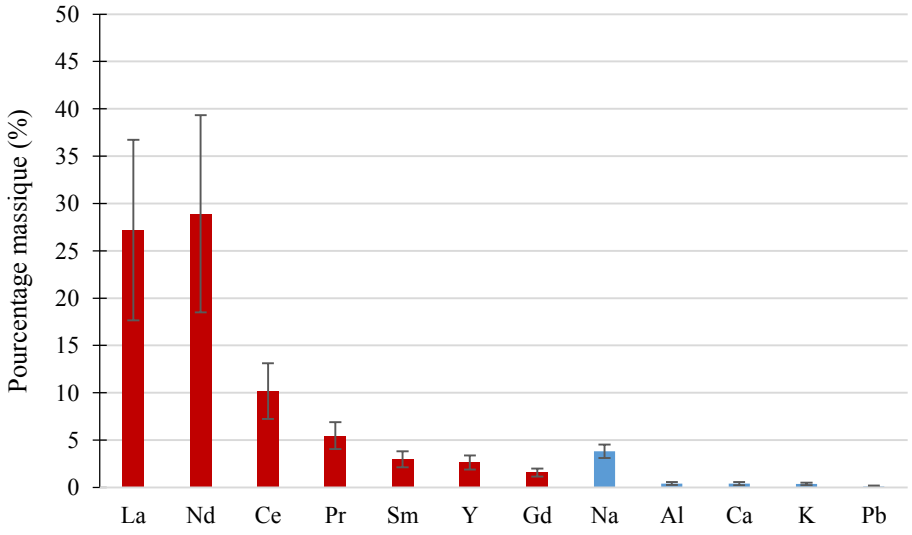


Figure 3.15 : Composition du précipité calciné à 700 °C pendant 2 heures (sous forme oxydes)

Au total, la somme des oxydes de TR occupe 78,9 % du solide alors que les autres éléments sont présents à 5,2 % dont 3,8 % pour le Na. Cependant, les incertitudes calculées sont importantes. Elles prennent en compte les différentes étapes de ce protocole depuis la lixiviation des plantes à l'acide jusqu'à l'obtention du produit final. Ajoutons que les expériences sont réalisées avec des très petites masses et que le produit final obtenu est 300 fois plus petit que la masse de plante initiale.

Contrairement au solide obtenu par extraction à l'EDTA, le produit final contient moins de calcium (2,3 % et 0,4 % respectivement), et d'aluminium (1,9 % et 0,41 % respectivement). En revanche, le potassium est présent en plus grande quantité. Il semble intéressant de noter également la présence du plomb dans les deux cas, qui reste faible mais se concentre sur l'ensemble du procédé (passant de 0,008 % à 0,11 %).

ii. Analyse DRX du précipité oxalique après calcination

L'analyse DRX du solide après calcination (figure 3.16) montre un solide mieux cristallisé. L'identification des pics n'est pas évidente, mais ils peuvent correspondre aux formes oxydes. D'autres formes plus complexes sont également possibles, comme des hydrures de lanthane et des formes beaucoup plus complexes (telle que $Ca_2(Al, Fe, La, Mn)_3(SiO_4)_3OH$).

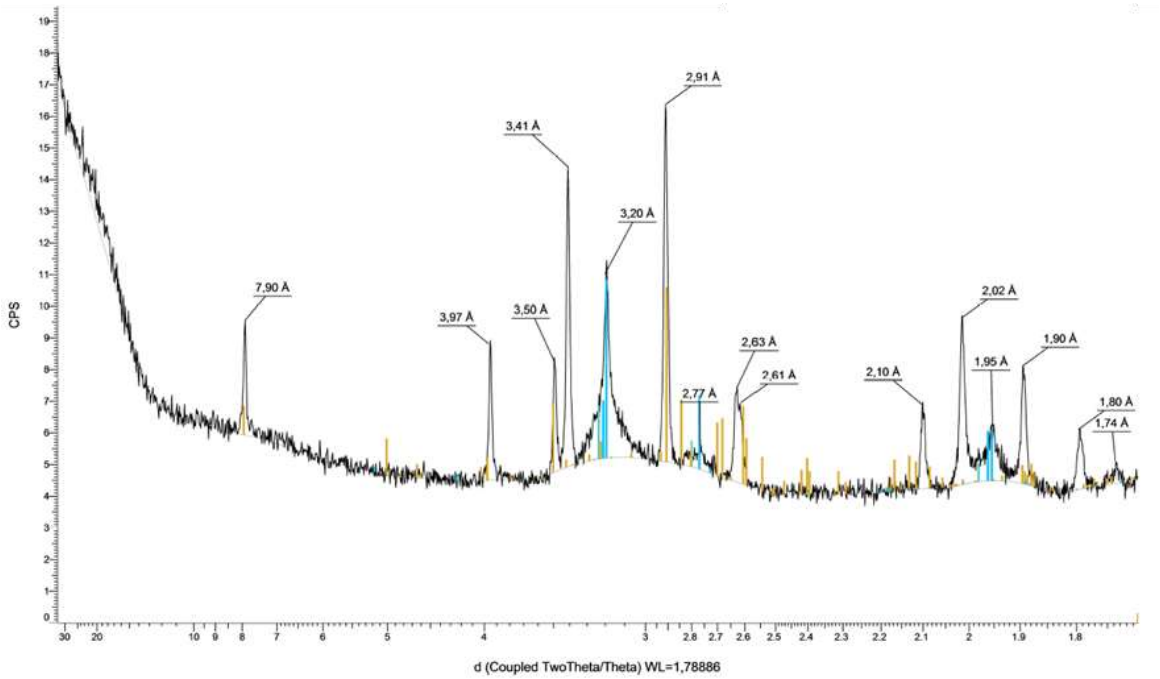


Figure 3.16 : Analyse DRX du précipité oxalique calciné (provenant de la lixiviation avec H_2SO_4) : Ce_7O_{12} ; $Ca_2(Al, Fe, La, Mn)_3(SiO_4)_3OH$; La_4H_{12}

En comparant les analyses DRX des deux solides finaux (avec EDTA et H_2SO_4), une différence importante de structure (cristallisation) et de composition (en oxyde) est observée.

iii. Analyse EDX/MEB du précipité oxalique calciné

L'analyse microscopique du solide permet d'identifier la forte présence d'oxygène mais également celle du carbone (figure 3.17). En revanche, même si l'analyse n'est pas quantitative, ce dernier semble moins présent. Ceci peut s'expliquer par un précipité initial comportant moins de matière organique. Mais, comme évoqué précédemment, selon les travaux de Zinin et Bushuev (2018), la plus faible concentration en calcium peut également jouer sur la quantité en carbone et sur les formes finales des TR.

Là encore, une étude plus approfondie de cette étape de combustion semble indispensable, pour transformer l'intégralité des oxalates en oxydes.

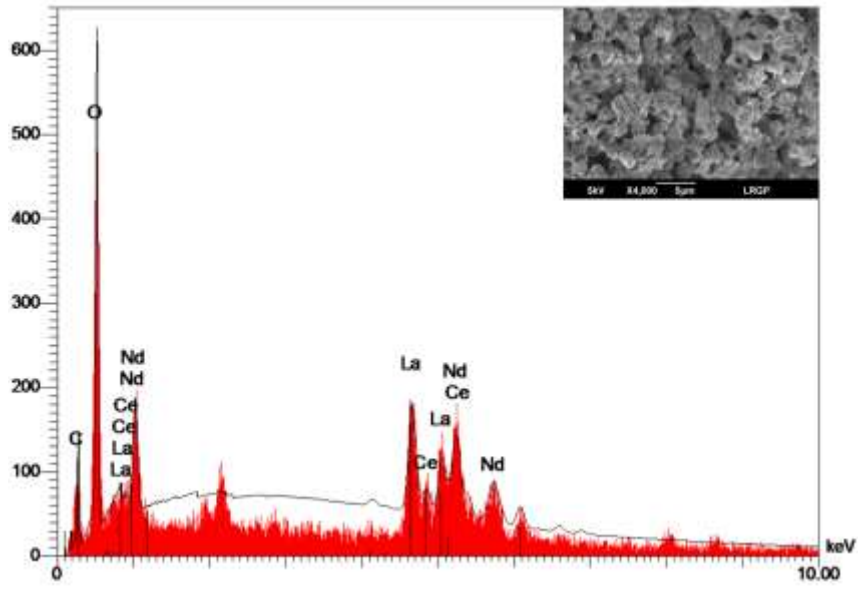


Figure 3.17 : Analyse EDX du solide calciné provenant de l'extraction avec H_2SO_4

c) Conclusion

La combustion des précipités oxaliques permet de concentrer les terres rares par un facteur 14 et 1,6 dans le cas d'une extraction avec l'EDTA et avec H_2SO_4 respectivement. Cependant, cette dernière étape mérite d'être plus approfondie (en termes de températures et de durée) et la quantité de calcium présente initialement semble être un facteur déterminant pour obtenir des oxydes. Il va également de soi que, plus la quantité de matière organique ajoutée est importante (aussi bien pour l'acide oxalique que l'EDTA), plus le solide a des risques d'être riche en carbone. Leur réduction doit permettre d'améliorer la qualité du solide.

4 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, une voie de valorisation des TR a été développée, basée sur l'extraction directe à partir de la biomasse, en utilisant différentes solutions. L'extraction à l'eau et à l'acide glutamique sont les moins efficaces, avec un rendement inférieur à 50 %. L'extraction à l'acide citrique donne un rendement de 70 % mais il a été démontré que c'est grâce à l'acidité de la molécule et non à son pouvoir chélatant. L'EDTA, HNO_3 et H_2SO_4 sont les trois agents les plus efficaces pour extraire les TR avec un rendement de 87,2 ; 86,6 et 79,5 % respectivement. Pour HNO_3 la précipitation à l'acide oxalique n'est pas envisageable

du fait de la trop faible teneur en TR. Le tableau 3.5 récapitule les résultats et les conditions d'expérience pour chaque agent utilisé.

Tableau 3.5 : Comparaison de l'efficacité des différentes voies d'extraction directe des TR depuis la biomasse

	EDTA	**HNO_3**	**H_2SO_4**
Concentration (M)	0,05	0,5	0,25
Rendement d'extraction des TR (%)	87,2	86,6	79,5
pH de précipitation	2-3	X	2-3
Pureté du produit final sous forme oxydes (%)	79,8	X	78,9
Teneur finale en TR (g_{TR} $(g_{solide})^{-1}$)	0,7	X	0,7
Rendement global (%)	60,5	X	72,6

En comparant les résultats dans chaque cas, l'extraction à l'EDTA est plus performante qu'à l'acide sulfurique. Pourtant, finalement les rendements globaux sont plus faibles. En choisissant des conditions de pH optimales, la présence d'H_2SO_4 semble être plus favorable à la précipitation des TR sous forme oxalate.

Malgré son efficacité, l'EDTA reste une problématique tout au long du procédé développé. Il précipite lors de la diminution de pH, et lors de la formation des oxalates de TR. Ainsi une partie de ce réactif (cher) est perdue par combustion. Ainsi, du point de vue économique, l'utilisation de l'acide sulfurique au lieu de l'EDTA est très favorisée, pour des rendements et puretés similaires. Il permet, particulièrement, de limiter la présence de calcium dans le solide final. Au total, ce procédé permet de concentrer plus de 300 fois les TR depuis la plante.

Des optimisations restent encore à effectuer (quantité d'acide oxalique, température de combustion *etc.*), mais ceci nécessite de travailler avec de plus grosses quantités de plante.

Chapitre 4 : Extraction directe des TR à partir de la biomasse par un procédé de lixiviation intensifié par échange d’ion

Chapitre 4 : Extraction directe des TR à partir de la biomasse par un procédé de lixiviation intensifié par échange d'ions

1 Introduction

Le chapitre précédent a montré qu'il était possible d'extraire les terres rares de la biomasse sans passer par une étape de combustion. Il a été mis en évidence que la diminution du pH de la solution lixiviante permettait d'atteindre des rendements d'extraction supérieures à 80 %. En revanche la précipitation à l'acide oxalique en milieu nitrique s'est avérée impossible, en raison de la trop faible concentration en terres rares en solution.

Ce chapitre a pour objectif de tester la récupération des TR *via* une résine échangeuse d'ions, conditionnée en milieu nitrique, comme cela a pu être fait pour les résidus de bauxite (cf. chapitre 1). Cette voie est choisie pour deux raisons : *i)* s'affranchir de l'étape de précipitation à l'acide oxalique et *ii)* permettre d'améliorer (d'intensifier) l'extraction des éléments cibles depuis la biomasse, par déplacement d'équilibre. Afin d'explorer des voies pour améliorer l'extraction, un procédé hybride, mettant en jeu une lixiviation acide en présence de résines échangeuses d'ions est étudié.

Les enjeux de ce chapitre sont donc multiples :

- Etudier l'adsorption et l'élution des terres rares sur la résine choisie.
- Etudier le comportement des impuretés (et principalement de l'aluminium) tout au long du procédé.
- Evaluer l'amélioration de l'extraction des terres rares en présence de la résine.
- Modéliser les cinétiques mises en jeu, afin d'anticiper un dimensionnement de ce procédé.

Le présent chapitre comporte ainsi trois parties : une première dédiée à l'extraction des TR, une seconde aux cinétiques et au dimensionnement et une troisième à leur élution.

2 Matériel et méthodes

2.1 Extraction des TR à partir de la biomasse

La résine échangeuse d'ions DOW® AMBERLITE ™ IRN77, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 4.1, est utilisée dans cette étude pour adsorber les terres rares. Les lixiviations ont été effectuées à température ambiante et sous agitation (200 tr min^{-1}) en utilisant une solution de HNO_3 0,5 M avec un rapport solide / liquide de 2,9 (3 g 100 mL^{-1}), pendant 2 heures.

Pour les études impliquant un échange d'ions, 25 mL de résine ont été ajoutés dans le milieu réactionnel (figure 4.1.A). La compartimentation de la résine et de la biomasse s'est faite par l'emploi de sacs en fibres naturelles Cilia (8 cm x 7 cm).

Pour l'étude cinétique d'adsorption des terres rares de la biomasse vers la résine, 15 g de biomasse sont d'abord placés dans du HNO_3 0,5 M (500 mL) sous agitation à l'aide d'un agitateur magnétique (200 tr min^{-1}) sans résine échangeuse d'ions. L'échantillonnage est effectué à partir de cette solution toutes les 5 minutes pendant une période de 2 heures. Le mélange est ensuite filtré. 30 g de résine humide (scindé en 8 échantillons équivalents) est introduit dans le filtrat, sous agitation et un échantillonnage a été effectué toutes les 5 minutes.

L'ensemble des solutions sont filtrées en utilisant des papiers filtres en cellulose à porosité de 0,45 µm (Whatman™) puis minéralisées et analysées par ICP-AES selon les procédures détaillées dans le chapitre 2.

Les modélisations et simulations numériques sont effectuées avec le logiciel Matlab R2017a (MathWorks). Un exemple des programmes utilisés est présenté en annexe 4.

Tableau 4.1 : Caractéristique de la résine IRN77

Forme physique	Perles translucides ambrées
Matrice	Copolymère Polystyrène divinylbenzène
Groupe fonctionnel	Acide sulfonique
Capacité totale de volume	1,8 éq L^{-1}
Capacité de rétention d'humidité	49 - 55 %
Diamètre moyen harmonique	0,6 – 0,7 mm
Température maximale	120 °C / 250 °F

2.2 Elution des éléments contenus dans la résine

Les élutions des éléments adsorbés par la résine sont effectuées dans une colonne (XK 16, GE Healthcare Life Sciences, 20 cm de longueur et 16 mm de diamètre). La hauteur du lit est comprise entre 2,5 et 15,5 cm et le volume entre 5 et 31 mL. Le montage expérimental est illustré sur la figure 4.1.B. La solution est percolée du bas vers le haut à l'aide d'une pompe à piston (pompe haute précision P-500, Amersham Biosciences) à un débit de 100 mL h^{-1}. Un collecteur de fractions (Gilson-206) est utilisé en sortie de la colonne. L'élution est ensuite effectuée en trois étapes : i) de l'eau ultra-pure (500 mL) est percolée pour éliminer la solution résiduelle de l'étape de lixiviation, ii) de l'acide nitrique faiblement concentré est injecté afin d'éluer les impuretés, et iii) de l'acide nitrique fortement concentré est introduit pour éluer les terres rares.

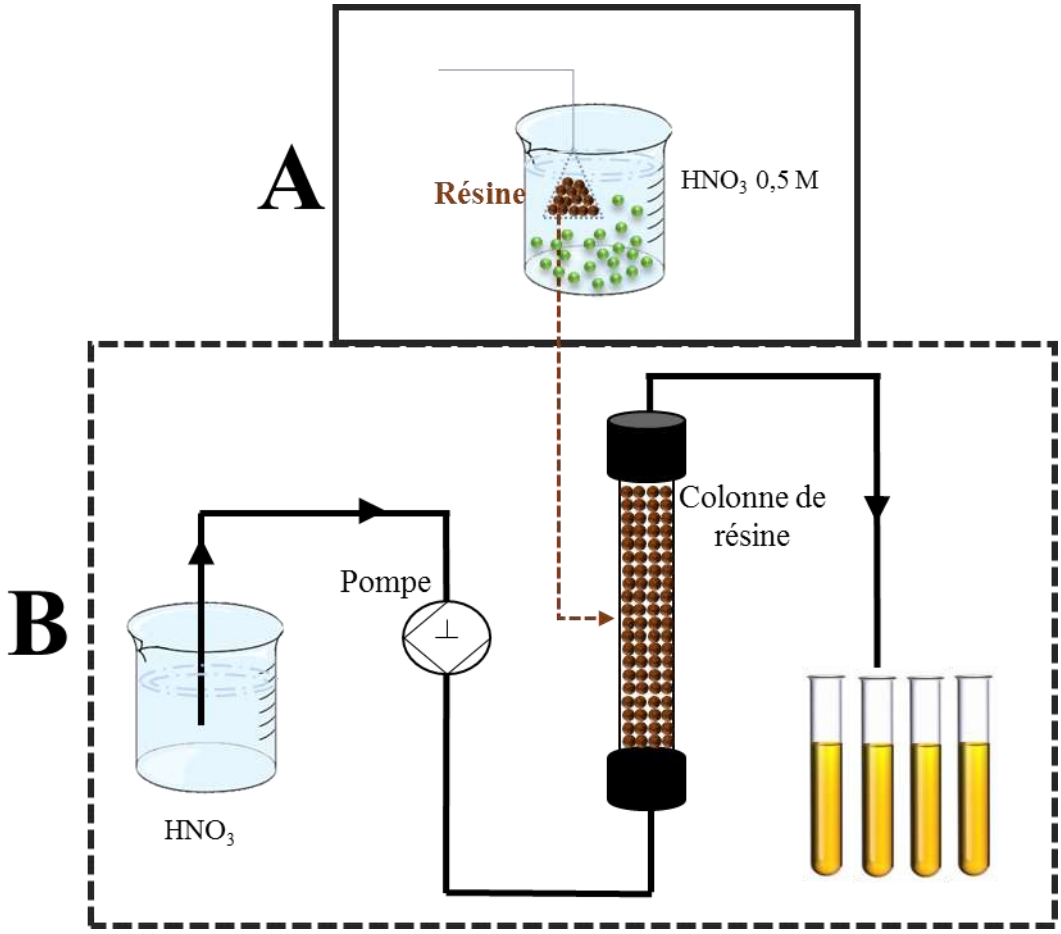


Figure 4.1 : Schéma montrant la méthodologie d'extraction des terres rares de la plante broyée *D. dichotoma* (A) et leur élution de la résine (B).

3 Résultats et discussion

3.1 Lixiviation et extraction intensifiée par la résine

a) Choix de la méthode de mise en contact de la résine et de la biomasse

L'adsorption des TR a été testée en ajoutant directement la résine dans le milieu réactionnel. La résine choisie n'étant pas lestée, les premiers essais ont montré une impossibilité de séparation des deux constituants solides (résine et biomasse). Ainsi, avant d'étudier les rendements d'adsorption, il est nécessaire d'effectuer des tests expérimentaux pour trouver le meilleur protocole de compartimentation de la biomasse. Le choix de sac en fibres synthétiques permet d'atteindre l'objectif fixé, mais deux options sont envisageables : soit la biomasse est y enfermée et la résine libre en solution, soit l'inverse. Afin de choisir la meilleure configuration, des essais d'adsorption sont mis en œuvre. Les résultats montrent des difficultés de mouillabilité de la biomasse lorsqu'elle est emprisonnée dans le sac. En revanche le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 2 heures dans l'autre cas (voir plus loin la figure 4.5).

Après la lixiviation, même une fois sortie, la biomasse conserve la forme cylindrique du sac (figure 4.2). Un mécanisme de « vitrification » de la biomasse concassée compactée semble avoir été mis en jeu. Un tel mécanisme pourrait être lié à la teneur élevée en Si de la biomasse (les silicates peuvent réagir en milieu acide). Ces mécanismes n'ont pas fait l'objet d'une étude plus détaillée dans le cadre du présent travail. Il faut noter qu'une conséquence de cette évolution de la matrice est une plus faible diffusion des TR, résultant en une vitesse de transfert lente.



Figure 4.2 : Forme de la biomasse dans un sachet en fibre après lixiviation à l'acide nitrique

Par conséquent, il a été choisi de maintenir la biomasse en suspension, la résine étant placée dans les sacs de fibres. Un mécanisme de « vitrification » peut également être impliqué pendant la lixiviation avec HNO_3 dans ces conditions. Cependant, tant que le mode d'introduction permet aux particules de biomasse de ne pas s'agglomérer, leur dimension est

suffisamment faible de 369 µm en moyenne (cf. chapitre 2) pour limiter l'effet du faible coefficient de diffusion sur le temps de transfert.

b) Influence de la présence de la résine dans la solution d'extraction

La figure 4.3 compare la teneur résiduelle en TR dans la biomasse après lixiviation de 0,5 N HNO_3, après 5 h d'agitation, en présence ou en l'absence de la résine. Ces résultats montrent que la présence de la résine permet d'améliorer significativement l'extraction des TR depuis la biomasse, passant de rendements compris entre 93 et 95 %, à des taux supérieurs à 99,5 %. Ces résultats illustrent clairement l'effet positif de la résine sur le déplacement de l'équilibre pour améliorer la lixiviation des terres rares.

Il faut noter que, comparativement à ceux obtenus dans chapitre précédent (de 84 à 96 %), les rendements d'extraction sont meilleurs en l'absence de résine. Cette différence peut s'expliquer par un changement de lot de plante, avec potentiellement une modification du stade phénologique et donc de la composition de la biomasse.

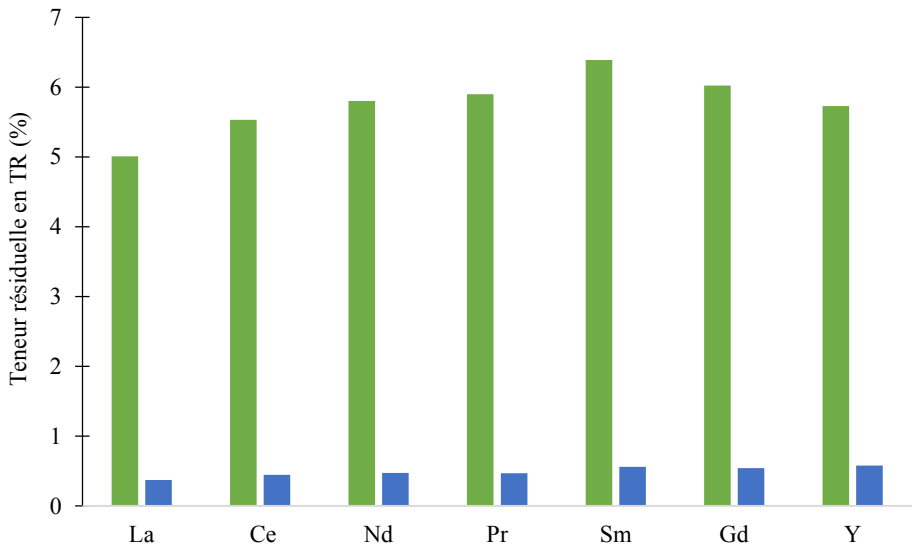


Figure 4.3 : Comparaison de la teneur résiduelle des terres rares dans la biomasse après lixiviation avec et sans résine échangeuse d'ions (sans résine ; avec résine)

En ce qui concerne les autres éléments, aucune différence d'extraction importante n'a été constatée pour le potassium, le sodium, le calcium, le magnésium et le phosphore (même si les valeurs obtenues avec la résine sont toujours légèrement inférieures). Des rendements d'extraction similaires à ceux présentés dans le chapitre 3 (figure 3.2) ont été obtenus. En revanche, l'aluminium résiduel passe de 12,6 % à 7,0 %, montrant un comportement similaire à celui des terres rares. Il est important de noter que le volume de résine utilisé (25 mL) était

chargé à 13 % seulement de sa capacité, et donc il aurait pu être utilisé 6 fois plus pour atteindre sa capacité maximale de 45 mmol.

c) Cinétique d'adsorption des terres rares par la résine

Une étude cinétique a été réalisée dans le cas où la résine est contenue dans les sacs de fibres, afin de déterminer l'étape limitante dans le transfert des TR de la plante vers la résine. Les étapes impliquées sont illustrées sur la figure 4.4. Tout d'abord, la libération des ions se produit en raison de l'attaque acide de la biomasse. Les ions (TR et autres) diffusent à l'intérieur des particules de plante, puis de la biomasse vers la solution. Le mécanisme global incluant la réaction, le transfert interne et externe pour la biomasse est appelé « étape 1 » ou « lixiviation ». Le transport convectif se produit alors en solution. Les ions sont transférés de la solution vers la résine, diffusent dans la matrice de résine et sont adsorbés. Le mécanisme global incluant le transfert externe et interne ainsi que l'adsorption est appelée « étape 2 » ou « adsorption ».

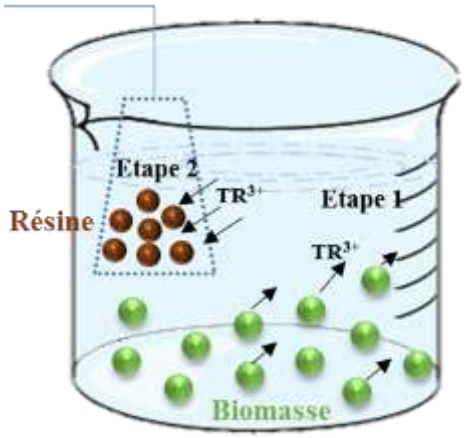


Figure 4.4 : Étapes de transfert impliquées dans la lixiviation acide de la biomasse intensifiée par la résine : Biomasse ; Résine

Les deux étapes de transfert sont étudiées séparément. Les concentrations en TR dans la solution sont mesurées au cours du temps pendant l'étape de lixiviation et l'étape d'adsorption. Pendant l'étape d'adsorption, le bilan massique permet de calculer la concentration en TR sur la résine $Q_{2,t}$ au cours du temps [Eq.4.1]. Il faut noter que la concentration initiale en TR pour l'étape d'adsorption correspond à la concentration finale (à l'équilibre) de ces éléments en fin de lixiviation. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.5. Pour une meilleure comparaison, ils sont normalisés par rapport aux concentrations d'équilibre atteintes.

$$Q_{2,t} = \frac{V[C_0 - C_t]}{M_2} \qquad [Eq.4.1]$$

avec :

$Q_{2,t}$: la concentration des TR dans la résine à un instant (t) ($mg_{TR}\ g^{-1}_{résine\ humide}$)
C_0 : la concentration initiale des TR en solution ($mg_{TR}\ L^{-1}_{solution}$)
C_t : la concentration des TR en solution ($mg_{TR}\ L^{-1}_{solution}$)
M_2 : la masse de résine (g)
V : le volume de solution (L)

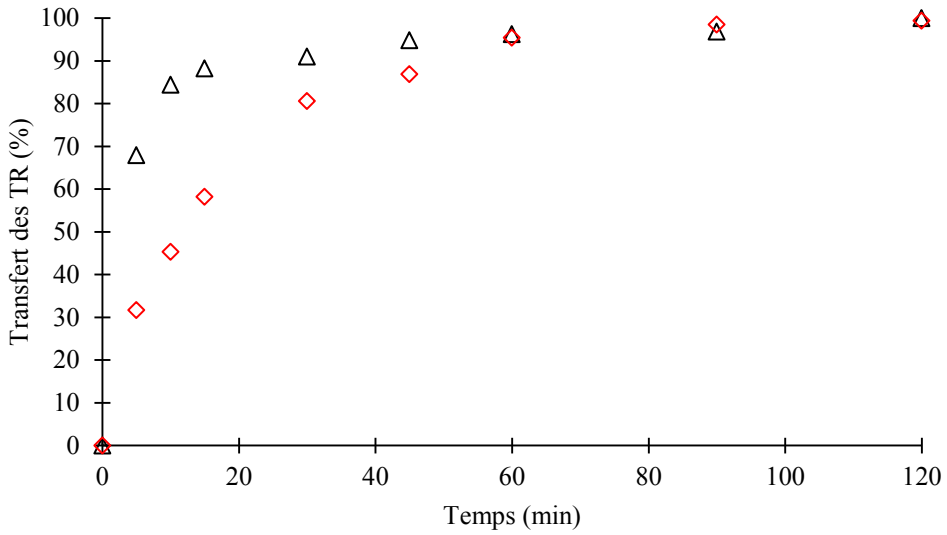


Figure 4.5 : Transfert des TR de la biomasse vers la solution et de la solution vers la résine, en fonction du temps : Δ Etape 1 ; ◇ Etape 2

En première approche, les cinétiques montrent que l'étape 2 est l'étape limitante ; autrement dit, la lixiviation est plus rapide que l'adsorption. La pente initiale de l'étape 1 est de 13,8 min^{-1} tandis que celle de l'étape 2 est 2 fois plus faible (6,39 min^{-1}). Dans les deux cas, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est compris entre 80 et 100 min. Par conséquent, lorsque la biomasse est dispersée, le transfert de la solution vers la résine est l'étape limitante. La mise à l'échelle des processus repose donc sur des règles d'échelle d'échange d'ions.

d) Modélisation numérique de l'extraction des TR *via* la résine

Afin de déterminer les paramètres cinétiques des différents mécanismes qui ont eu lieu lors de l'expérience, un travail de modélisation a été réalisé.

Les hypothèses de ce travail sont les suivantes :

- La masse de la plante, le volume de la solution et la masse de la résine sont supposées constantes.
- La cinétique de transfert de la plante vers la solution n'est pas soumise à des limitations externes. Seul le transfert interne est limitant.

i. Mise en équation de l'extraction

Le bilan de matière global sur les terres rares peut se traduire par l'équation [Eq.4.2], dont la dérivée se traduit par l'équation [Eq.4.3].

$$M_1.Q_{1,0} = M_1.Q_{1,t} + V.C_t + M_2.Q_{2,t} \qquad [Eq.4.2]$$

avec :

$Q_{1,0}$: la concentration initiale en TR dans la plante ($mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$)
$Q_{1,t}$: la concentration en TR dans la plante à un instant (t) ($mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$)
$Q_{2,t}$: la concentration des TR dans la résine à un instant (t) ($mg_{TR}\ g^{-1}_{résine\ humide}$)
C_t : la concentration des TR en solution ($mg_{TR}\ L^{-1}_{solution}$)
M_1 : la masse de plante sèche (g)
M_2 : la masse de résine (g)
V : le volume de solution (L)

$$-\frac{dC}{dt} = \left(\frac{M_1}{V}\frac{dQ_1}{dt}\right) + \left(\frac{M_2}{V}\frac{dQ_2}{dt}\right) \qquad [Eq.4.3]$$

Dans le cadre de l'hypothèse qui stipule que la cinétique de transfert des ions de la plante vers la solution n'est pas soumise à des limitations externes et que seul le transfert interne est limitant, la variation de la concentration des TR en solution, en fonction du temps se traduit par l'équation [Eq.4.4].

$$\frac{dQ_1}{dt} = a(Q_1 - Q_s) \qquad [Eq.4.4]$$

avec :

Q_s : la concentration à la surface des particules de plante, en équilibre avec la concentration C dans le milieu ($mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$)
a : une constante cinétique négative (min^{-1})

Dans la mesure où le domaine de travail ne concerne que de faibles concentrations, il est possible de faire l'hypothèse d'une isotherme linéaire donnée par l'équation [Eq.4.5].

$$Q_s = K.C \qquad [Eq.4.5]$$

avec :

K : une constante qui peut être déterminée à l'aide des résultats expérimentaux en considérant que les concentrations finales obtenues sont atteintes à l'équilibre : $K = Q_{1,éq} / C_{éq}$

Pour l'étape 2, si l'hypothèse d'une limitation par le transfert externe au niveau de la surface de la résine est faite, la variation de la concentration des TR fixées par la résine en fonction du temps se traduit par l'équation [Eq.4.6]. De plus, même en fin d'expérience, la capacité occupée sur la résine est très faible par rapport à la capacité disponible : $C_{r,s}$ tend vers 0.

$$\frac{dQ_2}{dt} = b(C - C_{r,s}) \qquad [Eq.4.6]$$

avec :

$C_{r,s}$: la concentration en équilibre avec Q_2 sur la résine ($mg_{TR}\ L^{-1}_{solution}$)
b : une constante cinétique ($L_{solution}\ g^{-1}_{résine}\ min^{-1}$)

Au total, l'équation [Eq.4.3] peut se réécrire selon l'équation [Eq.4.7].

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{M_1 a}{V}.Q_1 + \left(\frac{M_1.a.K - M_2 b}{V}\right).C \qquad [Eq.4.7]$$

Considérant le vecteur d'inconnues $\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ C \end{pmatrix}$, le système d'équations différentielles S_1 est alors obtenu.

$$\begin{bmatrix} \frac{dQ_1}{dt} \\ \frac{dQ_2}{dt} \\ \frac{dC}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & 0 & -K.a \\ 0 & 0 & b \\ \frac{-M_1 a}{V} & 0 & \frac{M_1 a.K - M_2 b}{V} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ C \end{bmatrix} \qquad (S_1)$$

Les conditions initiales sont données par :

$Q_{1,0}$: la concentration initiale des TR dans la plante ($mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$)
$Q_{2,0} = 0$, car la résine est initialement vierge
$C_0 = 0$, car la solution d'acide nitrique ne contient initialement pas de TR

Les deux paramètres a et b doivent être déterminés à partir des résultats expérimentaux. Pour calculer ‗a', une exploitation des résultats de l'étape 1 de l'expérience est effectuée. Dans ce cas, il n'y a pas de résine, donc M_2 et Q_2 sont égales à zéro. S_1 devient S_2. Une valeur de « a » peut être estimée en calculant la pente de la courbe C = f(t) à l'instant initial [Eq.4.8].

$$\begin{cases} \frac{dQ_1}{dt} = a(Q_1 - K.C) \\ \frac{dC}{dt} = \frac{-M_1 a}{V}.Q_1 + \frac{M_1 a.K}{V}.C \end{cases} \quad (S_2) \qquad a \approx \frac{\frac{dC_0}{dt}}{\left(\frac{-M_1}{V}\right).Q_{1,0}} \qquad [Eq.4.8]$$

Pour calculer « b », une exploitation des résultats de l'étape 2 peut être mise en œuvre de façon similaire. Dans ce cas, les conditions initiales sont les suivantes : $M_1 = 0$, car il n'y a pas de plante ; $C_0 = C_{t\to+\infty}$ (étape 1) car la solution initiale est alors la solution obtenue à la fin de la lixiviation de la première étape ; $Q_{2,0} = 0$ car la résine est initialement vierge. Le système S_1 devient S_3. Tout comme « a », « b » peut s'estimer à t = 0, selon l'équation [Eq.4.9].

$$\begin{cases} \frac{dQ_2}{dt} = b.C \\ \frac{dC}{dt} = -\frac{M_2 b}{V}.C \end{cases} \quad (S_3) \qquad b \approx \frac{\frac{dC_0}{dt}}{\left(\frac{-M_2}{V}\right).C_0} \qquad [Eq.4.9]$$

Le tableau 4.2, rassemble les conditions expérimentales mis en œuvre. L'utilisation de ces valeurs permet de déterminer les constantes du système. Ainsi K vaut 0,137 L g^{-1}_{plante}, « a », - 0,027 min^{-1}, et « b », 0,0023 L $g^{-1}_{résine}$ min^{-1}.

Tableau 4.2 : Conditions expérimentales utilisées pour déterminer les paramètres cinétiques de l'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*

Paramètres	Valeurs	Unités
$\mathbf{M_1}$	15	g
V	0,5	L
$\mathbf{Q_{1,0}}$	3,49	$mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$
$\mathbf{C_{éq}}$	20,55	$mg_{TR}\ L^{-1}$
$\mathbf{Q_{1,éq}}$	2,804	$mg_{TR}\ g^{-1}_{plante}$
$\mathbf{M_2}$	30,85	g

ii. Modélisation des cinétiques d'extraction et d'adsorption

En utilisant un logiciel comme Matlab, un système d'équations différentielles comme S_1 peut être résolu d'une façon simplifiée à l'aide du solveur ode15s. Le travail de simulation a été réalisé en considérant successivement les systèmes (i) plante – solution (étape 1) : les simulations visent à valider et optimiser les valeurs des paramètres K et a et (ii) solution – résine (étape 2) pour b. Enfin, une simulation de système global plante – solution – résine peuvent être effectuée.

- **Etape 1 : Etude de la cinétique de mise en solution des terres rares des plantes dans la phase aqueuse, en absence de résine**

Dans les conditions de cette étape, le système d'équations est complet mais dépend de la détermination de deux constantes, « a »et K. La valeur de ces constantes peut être soit estimée (comme cela a été fait dans le paragraphe précédent), soit optimisé grâce au logiciel de simulation. Pour cela, les résultats calculés sont comparés aux points expérimentaux par la méthode des moindres carrés. Dans un premier temps, seul le paramètre a est optimisé (« a » vaut alors -0,0408 min^{-1}), puis a et K sont simultanément déterminés (« a » vaut alors -0,0453 min^{-1} et K 0,1449 L g^{-1}) La figure 4.6 rassemble les points expérimentaux et les différentes courbes cinétiques obtenues.

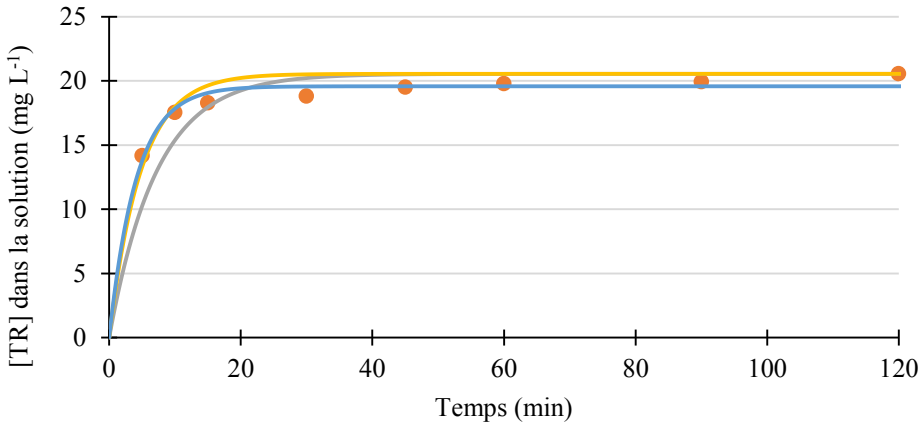


Figure 4.6 : Modélisaton de la cinétique de lixiviation des TR (étape 1) :
Points expérmentaux ; a optimisé et K estimé ; Paramètres estimés ; Paramètres optimisés

La superposition des résultats montre que l'estimation des paramètres à t = 0 donne une bonne première approximation. Cependant, elle sous-estime la cinétique de la lixiviation dans les premières minutes et au contraire, la surestime à partir de t = 20 min. La détermination paramétrique de « a » améliore significativement la concordance avec les points expérimentaux sur les premières minutes. Celle de K permet d'optimiser la modélisation lorsque la concentration en terres rares dans la solution approche de l'équilibre. Finalement une bonne adéquation entre la simulation et les résultats expérimentaux est obtenue.

Le temps caractéristique de l'étape de lixiviation, c'est-à-dire du transfert plante – solution est l'inverse du paramètre a. Il est, dans le cas présent, de 22 min. Il correspond au

temps de transfert interne dans la plante. Il dépend notamment du diamètre des particules de biomasse ainsi que du coefficient de diffusion de l'élément considéré.

- **Etape 2 : Etude de la cinétique d'adsorption des terres rares dans la résine depuis la phase aqueuse, en absence de plantes**

La même approche peut être mise en place pour l'étape 2, à savoir la phase d'adsorption des terres rares sur la résine. Dans ces conditions, le système d'équations est complet mais dépend de la détermination de la constante notée « b ». Cette constante a été estimée en utilisant les résultats expérimentaux [Eq.4.9], ou *via* une détermination paramétrique. Elle vaut 0,00227 et $9{,}45.10^{-4}$ L g^{-1} min^{-1} respectivement pour le premier et second cas. La superposition du tracé de la résolution numérique du système d'équations aux points expérimentaux est visible sur la figure 4.7. « b » a été clairement surestimée lors de l'approximation. En revanche, une bonne adéquation est observée lorsque le paramètre a été optimisé.

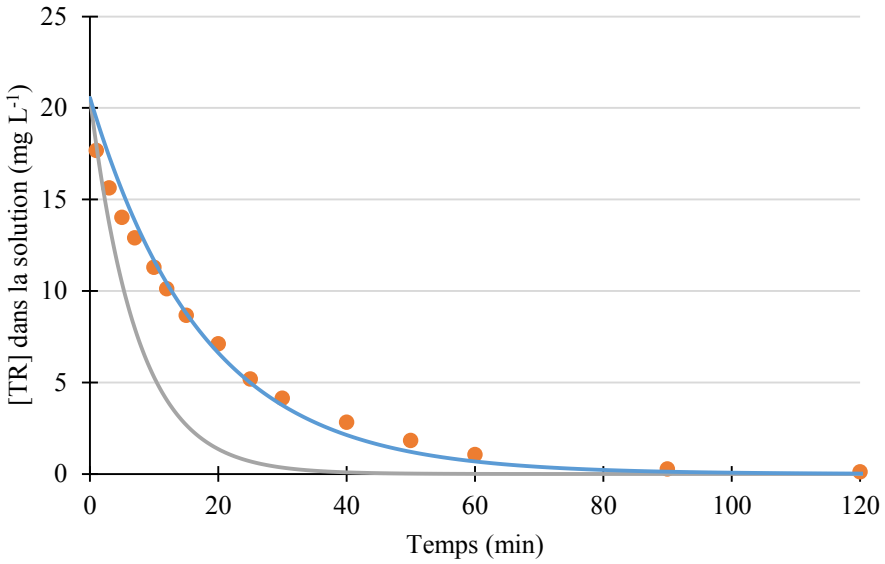


Figure 4.7 : Tracé de la courbe simulée vs points expérimentaux pour « b » calculée
Points expérimentaux ; Paramètres estimés ; Paramètres optimisés

L'unité de temps comprise dans « b » est liée à un temps caractéristique de transfert externe qui dépend lui-même de l'agitation du milieu. Dans le cas présent, il semble assez difficile de comparer cette valeur à une valeur théorique en raison de mode d'agitation utilisé, à savoir un agitateur magnétique.

iii. Dimensionnement du procédé d'extraction et d'adsorption

Pour la mise en place du procédé d'extraction et d'adsorption, plusieurs configurations peuvent être imaginées. Elles sont rassemblées sur la figure 4.8. La configuration 1 correspond à celle réellement mise en œuvre dans cette étude, à savoir, la présence de la biomasse et de la résine dans un même réacteur, qu'il est possible d'assimiler à un réacteur parfaitement agité. Cependant, ce procédé demande une opération de séparation des deux solides et du liquide, pour pouvoir effectuer les étapes d'élution sur la résine. La configuration 2 peut être envisagée comme première optimisation. La biomasse et la résine se trouvent dans deux réacteurs distincts, avec circulation de la solution d'extraction de l'un à l'autre. La configuration 3 permet, quant-à-elle, d'éviter la filtration et le transvasement du support d'adsorption, car la résine est déjà introduite dans une colonne d'élution. Cette dernière est assimilée dans la suite, à un réacteur piston, modélisé par une cascade de mélangeurs parfaitement agités. Le nombre de mélangeurs est noté J dans la suite. Si J tend vers $+\infty$, alors le réacteur piston est considéré comme parfait. Dans le cas où J vaut 1, la configuration 3 est équivalente à la numéro 2.

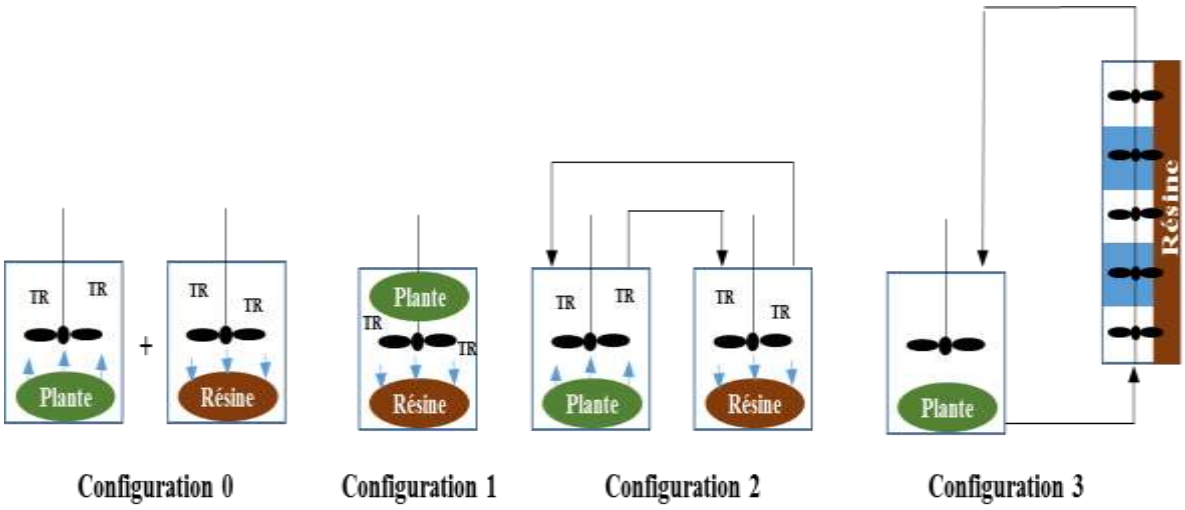


Figure 4.8 : Les différentes configurations possibles pour le procédé d'extraction et d'adsorption

L'étude cinétique faite dans la partie précédente (grâce à la configuration 0) permet, avec l'aide du logiciel Matlab, de dimensionner ces procédés. Les paramètres qui peuvent être optimisés sont les débits et les volumes des différents réacteurs (en d'autres termes, cela revient à modifier les temps de séjour et à déterminer ainsi le temps nécessaire pour un taux d'extraction fixé). Il n'est pas question dans la suite de faire une étude exhaustive de ces

configurations, puisque seule la configuration numéro 1 a été réellement mise en œuvre, mais de donner les principales conclusions de dimensionnement.

- **Configuration 1**

La figure 4.9 montre l'évolution de la concentration en TR dans la solution de lixiviation lorsque la configuration 1 est mise en place. Comme cela a été indiqué auparavant, la plus faible cinétique d'adsorption par rapport à celle de la lixiviation induit, au départ, une accumulation de TR en solution (pour atteindre près de 15 mg L^{-1}), puis une diminution progressive liée à l'épuisement de la plante. La simulation indique qu'après 250 min, il reste encore près de 8,5 % en solution des TR extraits. C'est pour cette raison que le temps réel de l'expérience a été fixé à 2 h. Notons que cette simulation ne tient pas compte du déplacement d'équilibre lors de la lixiviation du fait de la présence de la résine.

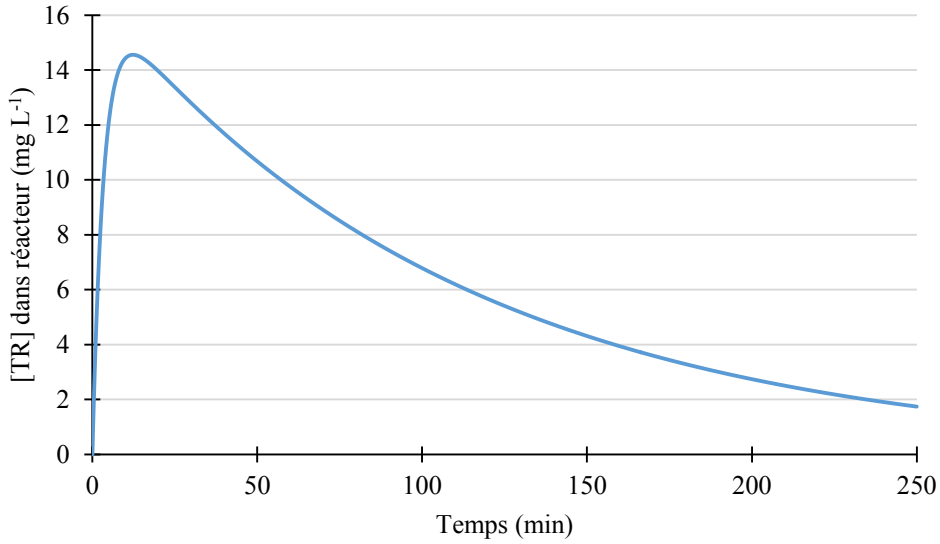


Figure 4.9 : Evolution de la concentration des TR en solution selon a configuration 1

- **Configuration 2**

La configuration 2 permet de modifier 3 paramètres qui sont V_1, V_2, et D, respectivement les volumes des réacteurs de lixiviation, d'adsorption et le débit en L min^{-1} de la solution circulant entre les 2 compartiments. L'écriture des 4 bilans sur les terres rares (tableau 4.3) permet d'obtenir le système S3.

Tableau 4.3 : Les différents bilans de TR pour les réacteurs de lixiviation et d'adsorption.

Bilan	Equation
Réacteur de lixiviation : bilan des TR dans la plante	$aM_1(Q_1 - K.C_1) = \frac{dQ_1M_1}{dt}$
Réacteur d'adsorption : bilan des TR dans la résine	$bM_2C_2 = \frac{dQ_2M_2}{dt}$
Réacteur de lixiviation : bilan des TR dans la solution	$C_2D - aM_1(Q_1 - K.C_1) = C_1D + \frac{dC_1V_1}{dt}$
Réacteur d'adsorption : bilan des TR dans la solution	$C_1D - bM_2C_2 = C_2D + \frac{dC_2V_2}{dt}$

(« a » est un paramètre négatif. C_1 et C_2 sont respectivement la concentration des TR dans la solution du réacteur de lixiviation et d'adsorption).

$$\begin{bmatrix} \frac{dQ_1}{dt} \\ \frac{dQ_2}{dt} \\ \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_2}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & 0 & -Ka & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b \\ -a\frac{M_1}{V_1} & 0 & aK\frac{M_1}{V_1} - \frac{D}{V_1} & \frac{D}{V_1} \\ 0 & 0 & \frac{D}{V_2} & -b\frac{M_2}{V_2} - \frac{D}{V_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ C_1 \\ C_2 \end{bmatrix} \qquad (S_3)$$

En conservant V_1 = 0,5 L, la figure 4.10 montre l'influence de D (a), pour un volume de réacteur d'adsorption de 25 mL et de V_2 (b) pour un débit fixé à 50 L h^{-1}, sur la concentration de TR dans le réacteur de lixiviation. Ces résultats prouvent que les taux de récupération sont plus importants (pour une même durée d'expérience) lorsque le débit augmente. En effet, les TR lixiviées passent plus rapidement dans le réacteur contenant la résine. Cependant, il y a un débit limite (ici autour de 5 L h^{-1}) : c'est alors l'adsorption qui limite le transfert. A l'inverse, lorsque V_2 augmente, les taux de récupération sont moins bons. Cela entraine également une diminution de la concentration maximale de TR par effet de dilution dans le réacteur d'adsorption. En conclusion, les conditions optimales pour limiter la durée de l'extraction correspondent à un faible volume (< 250 mL) du réacteur contenant la résine avec un débit le plus important possible, sans dépasser 5 L h^{-1}.

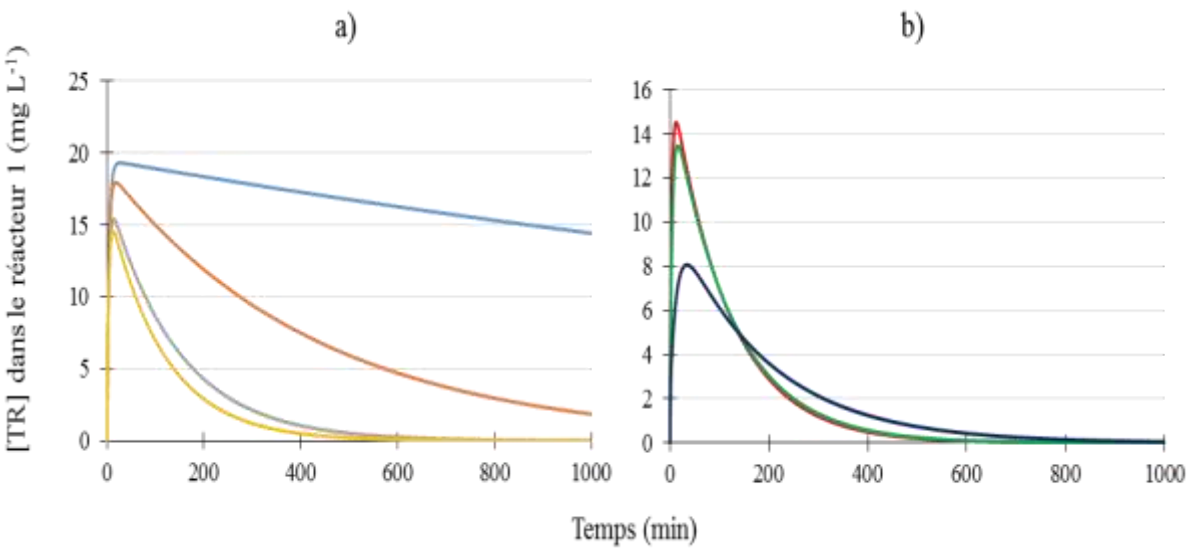


Figure 4.10 : Influence de D (a), pour un volume de réacteur d'adsorption de 25 mL et de V_2 (b) pour un débit fixé à 50 L h^{-1}, sur la concentration de TR dans le réacteur de lixiviation :
0,05 L h^{-1} ; 0,5 L h^{-1} ; 5 L h^{-1} ; 50 L h^{-1} ;
0,025 L ; 0,25 L ; 2,5 L

- **Configuration 3**

La configuration 3 est, en termes de calculs, analogue à la configuration 2. La différence est que le système S4 à une matrice de dimension 2J+2. C_2 et Q_2 doivent également être précisés et deviennent $C_{2,r}$ et $Q_{2,r}$, avec « r » le numéro du mélangeur dans la colonne (« r » allant de 1 à J). Lorsque r = J, le mélangeur considéré se trouve en sortie de colonne. Chacun de ces mélangeurs a un volume V_2 / J et contient M_2 / J gramme de résine.

$$\begin{bmatrix} \frac{dQ_1}{dt} \\ \frac{dQ_{2,1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dQ_{2,J}}{dt} \\ \frac{dC_1}{dt} \\ \frac{dC_{2,1}}{dt} \\ \vdots \\ \frac{dC_{2,J}}{dt} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & 0 & \dots & 0 & -Ka & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & b & & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & \vdots & & b \\ -a\frac{M_1}{V_1} & 0 & \dots & 0 & aK\frac{M_1}{V_1} - \frac{D}{V_1} & 0 & 0 & \frac{D}{V_1} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \frac{DJ}{V_2} & -b\frac{M_2}{V_2} - \frac{DJ}{V_2} & \ddots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \frac{DJ}{V_2} & -b\frac{M_2}{V_2} - \frac{DJ}{V_2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} Q_1 \\ Q_{2,1} \\ \vdots \\ Q_{2,J} \\ C_1 \\ C_{2,1} \\ \vdots \\ C_{2,J} \end{bmatrix}$$

(S_4)

Lorsque J est fixé à 50, V_1 à 500 mL et V_2 à 25 mL, les configurations 2 et 3 donnent, à débits équivalents, les mêmes résultats en termes de concentrations dans le réacteur de lixiviation. En revanche, les simulations permettent de déterminer les concentrations de TR fixées sur chaque mélangeur r du réacteur piston. Comme le montre la figure 4.11, plus le débit est lent, plus la résine placée à l'entrée du réacteur (r = 1) se charge en TR. A l'inverse, pour des débits importants, la colonne adsorbe pratiquement de manière uniforme les éléments cibles. Deux phénomènes rentrent donc en compétition : lorsque le débit est faible, la durée de l'expérience est très importante, car les TR ont un temps de séjour très long dans le réacteur de lixiviation et le mélangeur 1 a le temps d'adsorber les éléments. En revanche, lorsque le débit devient trop élevé, la cinétique d'adsorption est limitante et une partie des TR retourne dans le réacteur de lixiviation sans avoir été accumulée sur la résine.

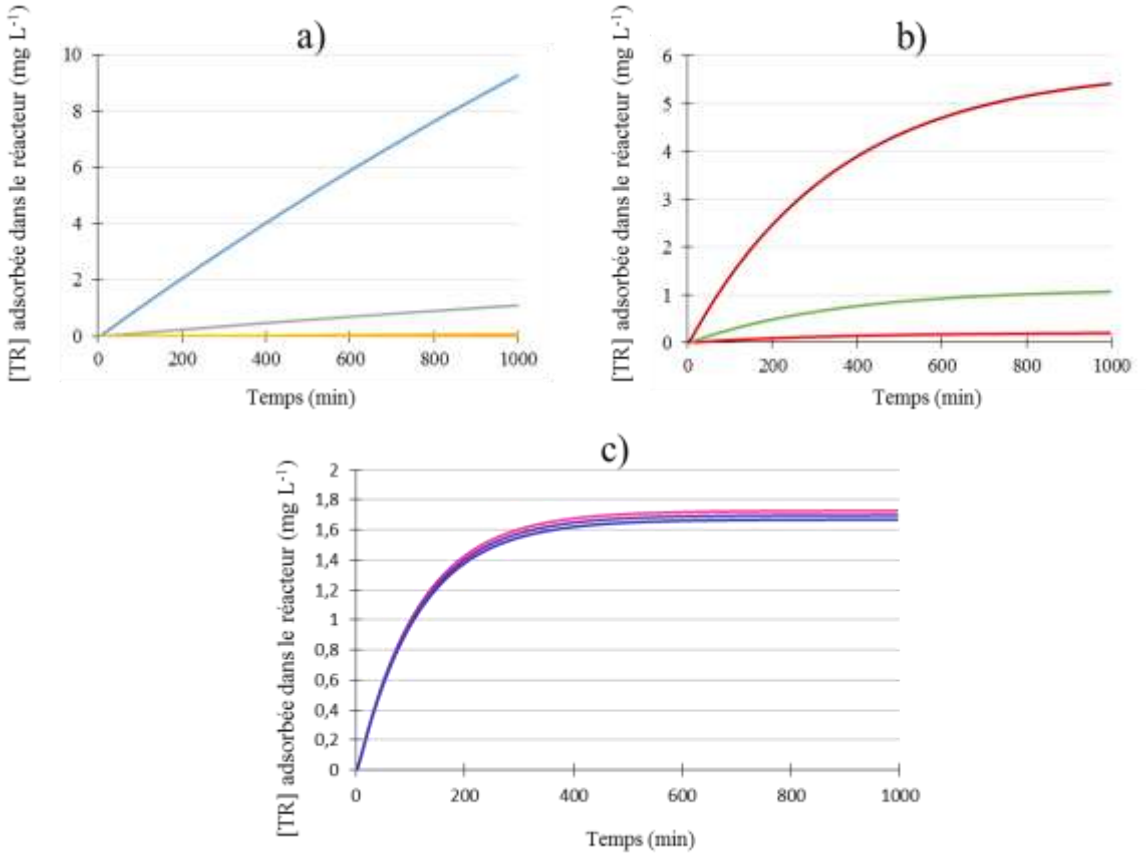


Figure 4.11 : Effet du débit D sur l'adsorption des TR au niveau des réacteurs r :
a) D = 0,05 L h^{-1} : r = 1 ; r = 5 ; r = 10 ; r = 25 b) D = 0,5 L h^{-1} : r = 1 ; r = 25; r = 50 c) D = 50 L h^{-1} : r = 1 ; r = 25; r = 50

iv. Conclusion

Les expériences mises en œuvre montrent que la résine choisie permet de récupérer avec d'excellents rendements les TR à partir de la biomasse de *D. dichotoma*. L'étude cinétique indique clairement que c'est l'étape d'adsorption qui limite le procédé. Il a également été montré qu'il est possible de concevoir un enchainement de réacteurs afin de limiter le nombre de manipulations. Ceci est la première phase pour permettre d'enrichir de façon simple la résine en terres rares sur la résine, sans être limité par les volumes des réacteurs.

e) Adsorption des autres éléments par la résine

La lixiviation acide de la biomasse en présence de la résine entraine également l'adsorption des autres éléments. Le tableau 4.4 présente dans un premier temps la concentration de la solution de lixiviation acide avant l'addition de la résine au milieu. Parmi les cations qui peuvent être également fixés par la résine, Al est le plus concentré avec 42,38 mg L^{-1} suivi par Ca, Mn et Mg avec 27,68 ; 19,63 et 15,80 mg L^{-1} respectivement. La quantité de ces impuretés fixées par la résine est obtenue par la différence de concentration de la solution avant et après la mise de la résine en solution. Les pourcentages élevés présentés dans le tableau 4.4 montrent que la majorité de ces éléments sont adsorbés par la résine sans aucune compétition avec les TR. Ceci est dû au volume de résine utilisé qui a une capacité 6 fois plus importante, même si tous les éléments présents en solution sont adsorbés.

Tableau 4.4 : Concentration des éléments dans le lixiviat et pourcentage adsorbé par la résine

Elément	Al	Ca	Mn	Mg	Pb	Fe	Zn
Concentration (mg L^{-1})	42,38	27,68	19,63	15,80	3,65	2,60	2,20
% adsorbé par la résine	94,76	87,60	76,89	68,93	85,20	89,29	35,01

Ces résultats montrent que, dans l'étape suivante, ces éléments concentrés seront les principales impuretés à éliminer et qu'il est nécessaire de les séparer des TR.

3.2 Elution des TR

Une fois les ions fixés sur la résine, il est nécessaire d'étudier les étapes d'élution successives requises, afin de trouver un compromis entre la pureté et la récupération des TR. En effet, les résultats précédents ont mis en évidence que d'autres éléments sont adsorbés en même temps, en particulier l'aluminium. L'adsorption n'étant pas sélective, il est impératif que l'élution le soit en grande partie.

a) Influence du type d'acide pour l'élution

Dans un premier temps, des expériences préliminaires ont été effectuées pour déterminer le type d'acide à utiliser préférentiellement pour cette étape, entre H_2SO_4 et HNO_3. Le choix de ces acides est fait car ils sont très largement utilisés dans divers processus hydrométallurgiques pour extraire et récupérer des terres rares provenant de différentes ressources [51]. Les expériences ont été menées dans des conditions similaires en percolant 300 mL d'acide dans la colonne, avec une normalité similaire (2 N) soit 1 M et 2 M pour H_2SO_4 et HNO_3 respectivement. La figure 4.12 compare le rendement d'élution des TR obtenu pour les deux acides.

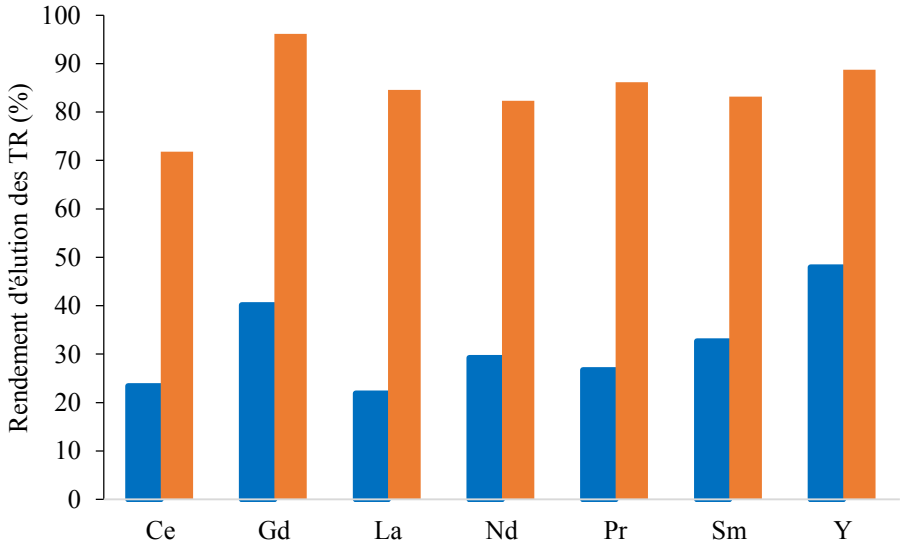


Figure 4.12 : Rendement des TR éluées par 300 mL d'acide (2 N) : H_2SO_4; HNO_3

L'utilisation de H_2SO_4 conduit à une faible récupération des TR, de 23,4 à 47,9 %, tandis que l'utilisation de HNO_3 permet d'éluer presque la majorité des TR présents dans la résine, de 71,8 à 96,1 %. Une étude comparative entre les acides forts (HCl, HNO_3 et H_2SO_4) a montré que l'acide nitrique est le meilleur pour le procédé d'extraction des TR à partir des

boues rouges et que cet acide donne des rendements élevés allant jusqu'à 96 % à des températures et pressions ambiantes [106].

b) Elimination des impuretés (autres éléments)

L'objectif de cette étape est d'éliminer le plus possible d'impuretés tout en limitant la co-élution des terres rares. Pour atteindre cet objectif, la concentration et le volume d'acide ont été déterminés en considérant que tous les éléments à éliminer ont une affinité plus faible pour les résines échangeuses d'ions que les terres rares, sauf Al, qui est trivalent en solution et qui, de ce fait, a une affinité proche des TR pour la résine. De plus, comme observé précédemment (cf. chapitre 2), la concentration en Al dans la biomasse est élevée (environ 2500 ppm, ce qui correspond à la teneur globale en terres rares). Par conséquent, l'aluminium a été choisi comme impureté représentative.

Afin de déterminer la concentration et le volume d'acide nitrique requis pour éliminer les impuretés tout en minimisant la perte de TR, des courbes d'élution ont été réalisées avec différentes concentrations d'acide nitrique. Pour ces expériences, la résine chargée d'éléments est scindée en 8 échantillons équivalents. Les élutions ont été effectuées pour chaque concentration testées (0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,25 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 4 M). Il faut noter qu'elles n'ont pas été réalisées jusqu'à une désorption complète des TR et de l'aluminium.

La figure 4.13 présente les courbes d'élution obtenues pour les concentrations en acide nitrique de 0,5 M ; 0,75 M et 1 M. Pour les concentrations d'acide plus élevées, une élution rapide se déroule en quelques minutes et les concentrations en sortie de colonne diminuent ensuite. Nous pouvons observer sur les figures 4.13 les courbes d'élution présentant un palier qui correspond à des concentrations constantes en sortie de colonne au cours du temps. Pour l'aluminium, les valeurs moyennes pour ces paliers sont de 2,80 ppm ; 11,34 ppm et 23,27 ppm pour les concentrations d'HNO_3 respectivement de 0,5 M, 0,75 M et 1 M. En ce qui concerne les TR, une valeur cumulée des différents éléments conduit aux valeurs suivantes : 0,158 ppm (HNO_3 0,5 M) ; 0,866 ppm (HNO_3 0,75 M) et 2,498 ppm (HNO_3 1 M). Ces données permettent d'évaluer le volume d'acide requis pour éluer la totalité de l'aluminium. La figure 4.13 présente les résultats obtenus pour l'élution de 25 mL de résine (pour 30 g de biomasse mise en contact, avec une masse d'aluminium adsorbée de 80 mg environ).

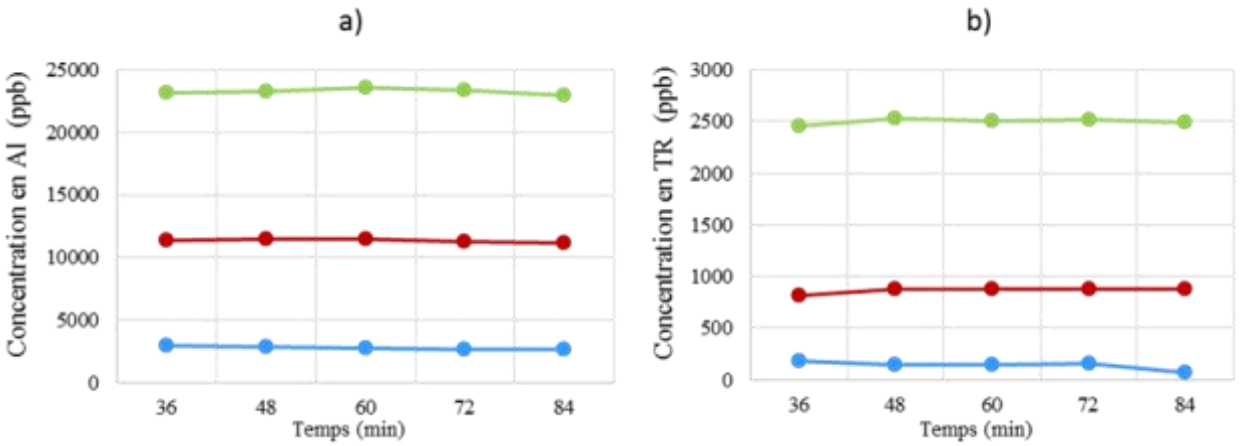


Figure 4.13 : Courbes d'élution d'aluminium a) et des TR b) en fonction des concentrations d'acide nitrique : 0,5 M ; 0,75 M ; 1 M

Il est à noter que cette approche sous-estime un peu, dans chaque cas, le volume d'acide requis car il ne tient pas compte du fait que la concentration décroit à la fin des fronts lorsque l'élution arrive à son terme. Cette méthodologie permet toutefois d'évaluer l'influence de la concentration en acide nitrique sur l'élution de l'aluminium et des TR. Dans chaque cas, la proportion de TR co-éluée et donc perdue, peut être estimée (figure 4.14).

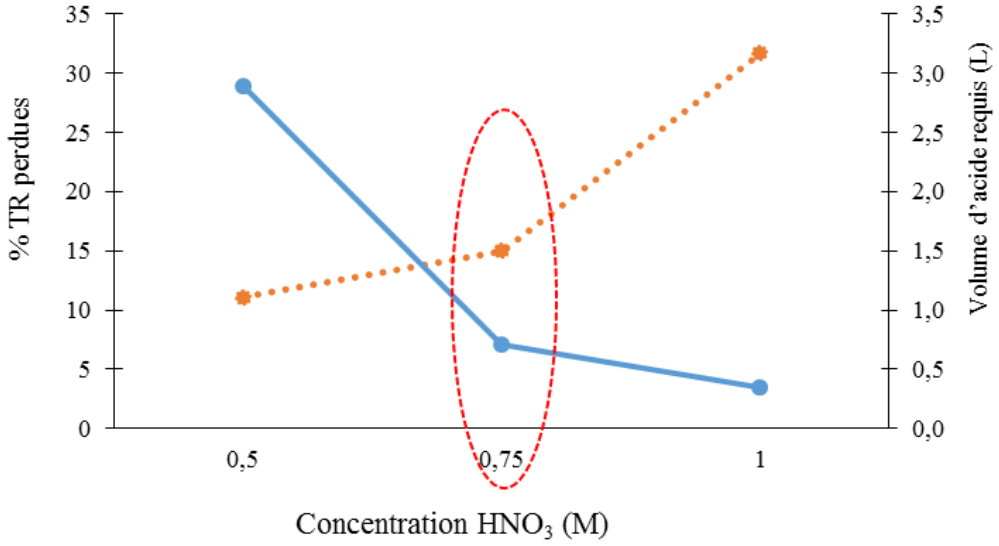


Figure 4.14 : Volume (L) et concentration (M) d'acide nitrique requis pour éliminer l'aluminium (—●—) et le pourcentage de terres rares perdues (--●--) dans chaque cas.

Il peut être observé sur la figure 4.14 que pour éluer la totalité de l'Al avec HNO_3 0,5 M, un volume de 3 L d'acide est nécessaire. La perte des TR est alors de 11 %. Si la concentration d'acide est augmentée à 0,75 M, le volume requis diminue à 0,7 L mais la perte

en TR augmente jusqu'à 15 %. Enfin, une augmentation à 1 M conduit à une perte de plus de 30 % de ces éléments.

La quantité totale d'acide à utiliser, ainsi que le temps de traitement, est un facteur important à considérer lors d'un changement d'échelle du procédé. Plus le volume d'élution est élevé, plus le temps opératoire est important. Un compromis correspondrait à l'utilisation d'une solution à 0,75 M, ce qui nécessite un volume inférieur (un quart) tout en ne perdant que 4 % de plus de terres rares. Par conséquent, 750 mL de solution de HNO_3 0,75 M peuvent être utilisés pour éliminer les impuretés, principalement Al.

c) Elution sélective des TR

La dernière étape vise à choisir la concentration de HNO_3 pour éluer les terres rares. Les expériences ont été menées en utilisant les concentrations suivantes : 2, 3, 4 et 6 M. Pour chaque concentration, 7 fractions de 10 mL (débit de 100 mL h^{-1}) sont récupérées permettant d'obtenir des paliers. Les concentrations obtenues ramènent aux volumes requis pour éluer la totalité des TR. Entre 2 et 3 M où les concentrations moyennes des fractions sont 18 mg L^{-1} et 22 mg L^{-1} respectivement, le volume requis pour éluer la totalité des TR est de 393 et 285 mL respectivement. Au-dessus de 3 M, chaque augmentation d'1 M en concentration a conduit à une diminution du volume nécessaire d'environ 50 mL. Pour limiter la consommation d'acide (C × V), il a été décidé d'éluer en utilisant 300 mL d'HNO_3 3 M.

d) Bilan global de répartition des éléments sur l'ensemble des étapes

La répartition des impuretés dans les différentes fractions obtenues tout au long du procédé mis en œuvre est présentée sur la figure 4.15. Elle prend en compte le pourcentage restant dans la biomasse après la lixiviation, et dans la solution après l'adsorption, ainsi que la fraction éluée par 750 mL de HNO_3 0,75 M, puis celle contenant les terres rares (solution d'intérêt).

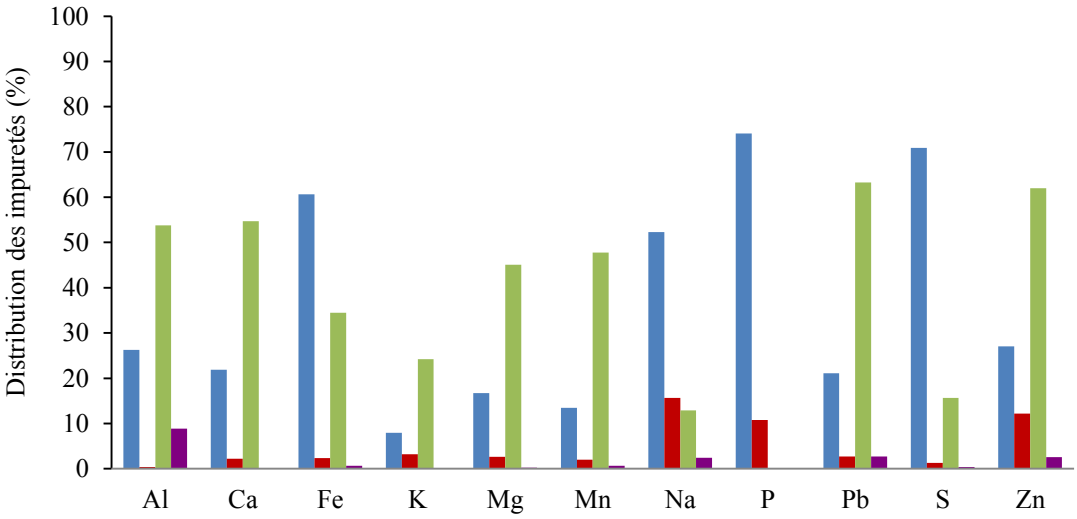


Figure 4.15 : Distribution des impuretés dans les différentes étapes du procédé : Plante résiduelle ; Lixiviat après adsorption ; solution HNO_3 0,75 M ; solution HNO_3 3 M

Les impuretés ou ions compétitifs ont été principalement élués avec la solution de 0,75 M. Certains d'entre eux tels que P, S et Fe n'ont été extraits que très partiellement de la biomasse avec des rendements d'extraction de 25, 30 et 40 % respectivement. Sans surprise, l'impureté principale dans la solution d'intérêt (3 M HNO_3) est l'aluminium, et ceci aussi bien en pourcentage (8,8 %) qu'en concentration 12 mg L^{-1}. Un calcul plus précis du volume d'élution des impuretés pourrait laisser espérer une teneur plus faible en cet élément. Le volume requis a en effet été estimé par un calcul théorique à partir des paliers obtenus pour chaque concentration. D'autres impuretés sont présentes : le plomb, le zinc, le sodium et le manganèse. En termes de concentration la deuxième impureté est le Na avec 0,24 mg L^{-1}, suivie du Mn avec 0,21 mg L^{-1}. Il faut noter que, pour chaque élément, la somme des pourcentages s'avère être inférieure à 100 %. Ceci est très certainement dû à l'élimination d'une fraction pendant le rinçage de la résine avec de l'eau après la lixiviation acide. Cette fraction n'a pas été prise en compte dans les calculs. Par exemple, la somme des pourcentages de K est seulement 35,5 %, Mg et Mn sont à 65 %. Ces éléments sont probablement éliminés lors du rinçage de la résine. Les autres éléments ont des sommes de répartition comprises 80 et 98 %.

Le pourcentage des TR éluées dans HNO_3 0,75 M avec les impuretés est 12,2 % (figure 4.16). Cette valeur est très légèrement inférieure aux prévisions, qui étaient de 15 %. Ainsi, 78 % de la teneur totale en terres rares dans la biomasse sont éluées dans la solution de HNO_3 3 M. Cette solution de TR a une pureté de 81,4 % avec une concentration de 63,9 mg L^{-1}. Cette pureté pourrait être améliorée en augmentant le volume d'élution (0,75 M)

pendant l'étape d'élimination des impuretés, mais cela conduirait à une diminution du taux de récupération des éléments cibles. Un compromis entre pureté et taux de récupération doit être trouvé.

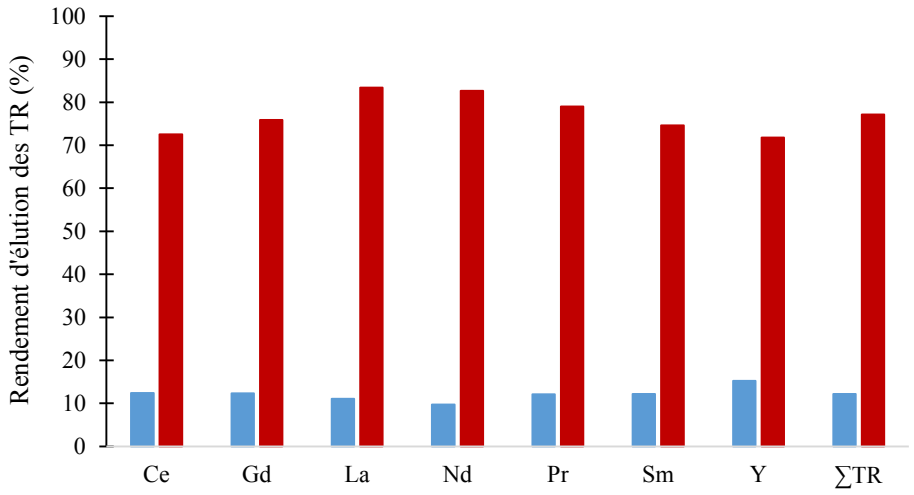


Figure 4.16 : Pourcentage de TR perdu lors de l'élution des impuretés (HNO$_3$ 0,75 M : 750 mL) et rendement d'élution des TR (HNO$_3$ 3 M : 300 mL)

4 Conclusion du chapitre 4

Un procédé d'extraction des TR directement à partir de la biomasse de *D. dichotoma,* utilisant l'acide nitrique comme agent extractant, a été développé dans ce chapitre (figure 4.17). Il se base deux étapes essentielles : une lixiviation de la plante *D. dichotoma* à l'acide nitrique (0,5 M), suivie d'une élution permettant la séparation des TR des autres éléments. La présence de résine pendant la lixiviation acide déplace l'équilibre et améliore l'extraction. Ce procédé hybride permet d'obtenir une solution de TR avec un rendement d'extraction entre 70 et 96 %. Le transfert est accéléré lorsque la biomasse est libre en solution, limitant son compactage (sa « vitrification ») dû à la teneur élevée en Si. Une meilleure élution des terres rares à partir de la résine est obtenue avec l'acide nitrique qu'avec l'acide sulfurique avec des rendements de 84,4 contre 35,6 %.

Dans un premier temps, une solution de HNO$_3$ 0,75 M peut être utilisée pour éluer des éléments considérés comme des impuretés (en particulier l'aluminium) de la résine. Dans un second temps, une solution de HNO$_3$ 3 M est nécessaire pour éluer les TR de la résine. La solution finale de TR obtenue a une pureté de 81,4 %. La concentration pourrait être augmentée en réitérant le procédé avec cette même solution finale.

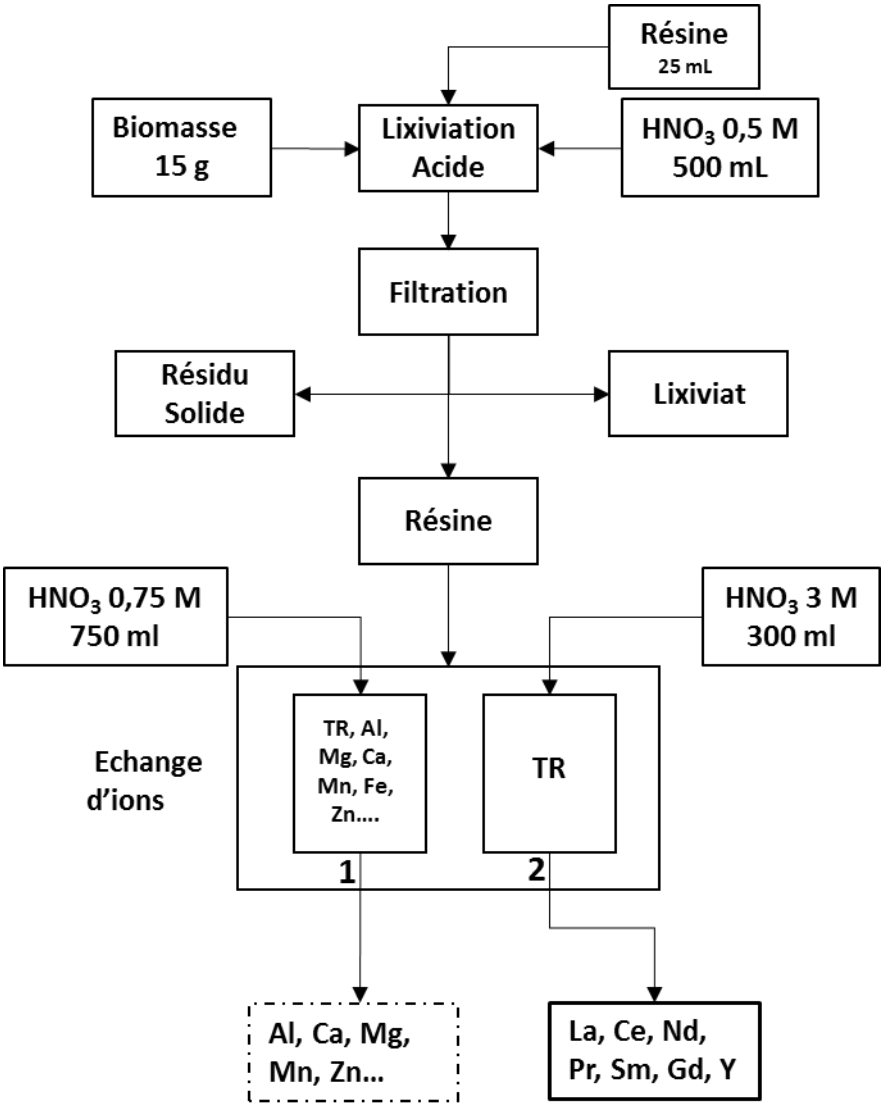


Figure 4.17 : Procédé d'extraction des TR à partir de *D. dichotoma*, intensifé par une résine cationique (AMBERLITE ™ IRN77)

Chapitre 5 : Récupération des terres rares à partir des cendres de *D. dichotoma*

Chapitre 5 : Récupération des terres rares à partir des cendres de *D. dichotoma*

1 Introduction

Dans les deux chapitres précédents, deux voix d'extraction et de valorisation des TR directement à partir de la biomasse ont été développées. Ce chapitre présente une voie différente, qui consiste à récupérer le mélange de TR à partir des cendres de *D. dichotoma* suite à une combustion. Cette voie a déjà été validée sur les plantes hyperaccumulatrices de nickel, notamment *A. murale* (cf. chapitre 1). La spécificité de *D. dichotoma* liée à sa haute teneur en silicium (2 - 3 % dans la biomasse) a été mise en évidence dans le chapitre 2. La combustion de la biomasse permet de concentrer les TR au moins 6 fois par rapport à leur teneur initiale dans la biomasse mais aussi les autres éléments notamment l'aluminium et le silicium qui occupent 4,9 et 17,1 % de la masse des cendres respectivement. Cet enrichissement, en particulier par rapport au silicium, engendre des problèmes d'analyse et de digestion (milieu acide). La résolution de ces problèmes grâce à la fusion alcaline permet d'effectuer l'analyse élémentaire nécessaire au niveau de chaque étape du procédé d'extraction des TR développé à partir de ces cendres (figure 5.1).

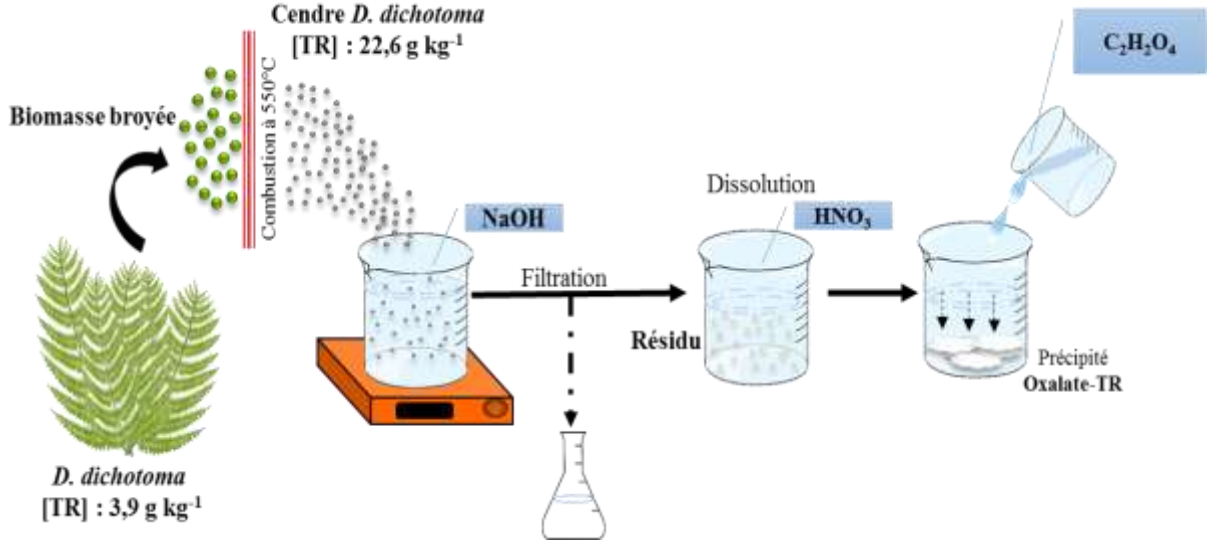


Figure 5.1 : Procédé d'extraction des TR à partir des cendres de *D. dichotoma*

Il s'agit de i) lixivier les cendres dans un milieu alcalin, permettant l'élimination des deux impuretés les plus gênantes (Al et Si) grâce à leur solubilité dans ce milieu

contrairement aux TR. Ensuite, le résidu obtenu lors de la première étape, sensé contenir les TR avec d'autres impuretés, subit ii) une dissolution en milieu acide pour libérer les TR en solution. Une fois cette dissolution faite, la précipitation sélective des TR est effectuée en utilisant l'acide oxalique.

Les enjeux de ce chapitre sont d'étudier les différents paramètres du procédé afin d'optimiser le rendement de récupération et la pureté des TR :

- Pour l'étape de lixiviation des cendres dans une solution de NaOH, il s'agit de tester l'effet de la température sur l'extraction des impuretés (Al et Si), ainsi que l'effet de la concentration de la solution NaOH utilisée.
- Pour l'étape de la dissolution acide du résidu contenant les TR, l'enjeu est de pouvoir séparer ces dernières des impuretés qui peuvent être solubles dans ce milieu.

2 Matériels et méthodes

2.1 Combustion de la biomasse

La combustion des plantes broyées (lot 1) est effectuée à 550 °C (10 °C min^{-1}) et cette température est maintenue pendant 3 heures. Le choix de température a été justifié dans le chapitre 2 : selon les résultats obtenus par l'ATG, la matière organique est éliminée à 500°C et la perte en masse est de 93 %. La minéralisation des échantillons de cendres est effectuée par fusion alcaline et une analyse élémentaire des solutions obtenues est effectuée par ICP-AES.

2.2 Lixiviation des cendres dans une solution NaOH

a) Effet de la température sur l'extraction des impuretés

Afin d'identifier l'effet de la température sur l'élimination des impuretés solubles en milieu alcalin, plusieurs températures sont testées : 20, 40, 60 et 80 °C. Pour chaque cas, une masse de 1,00 g de cendre est mise dans 200 mL de NaOH 5 M, sous agitation à 200 tr min^{-1}, à l'aide d'un agitateur magnétique. Des prélèvements (n = 12) de 3 mL par échantillon sont effectués à chaque température pour étudier la cinétique d'extraction des impuretés. Les temps de prélèvement sont 10, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min.

b) Effet de la concentration de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés

Les cendres sont lixiviées dans des solutions de NaOH avec une concentration massique de 5 g L^{-1} à différentes concentrations (1, 2, 3 et 5 M) pendant 3 heures sous agitation (200 tr min^{-1}). Ces solutions sont préparées en utilisant de l'hydroxyde de sodium sous forme de pastilles (≥ 97,0 %, Sigma Aldrich) et de l'eau ultra-pure.

2.3 Dissolution du résidu contenant les TR dans une solution d'HNO_3

Une fois la lixiviation des cendres en milieu alcalin terminée (4,5 g de cendres dans ce cas, dans 500 mL NaOH 5 M), le mélange est filtré afin de récupérer le résidu contenant les TR. Ce dernier est ensuite dissout dans 200 mL d'HNO_3 1 M (67 - 69 % Optima Grade). Afin d'étudier la cinétique de dissolution des TR dans ce milieu, 10 prélèvements de 3 mL sont effectués pour une durée de 4 heures. Les prélèvements sont effectués à t = 10 ; 20 ; 30 ; 45 ; 60 ; 90 ; 120 ; 180 et 240 min.

2.4 Précipitation sélective des TR

Après la dissolution du résidu contenant les TR, une précipitation sélective est effectuée dans le lixiviat en ajoutant de l'acide oxalique 0,04 M. Cette solution est préparée en utilisant de l'acide oxalique dihydraté ACS (≥ 99,5 % Sigma Aldrich). Un ajustement de pH est réalisé à l'avance en utilisant une solution NaOH 5 M. Le précipité obtenu est séché à 100 °C pendant 24 h avant d'être minéralisé et analysé par ICP-AES.

2.5 Dissolution sélective du calcium présent dans le résidu

L'influence du rinçage du résidu des cendres avec de l'eau ultra-pure est étudiée. D'abord, une masse de 2,00 g de cendres est lixiviée dans 400 mL de NaOH 5 M (soit 5 g L^{-1}) à 80 °C pendant 3 heures. Après filtration, le résidu obtenu est rincé 3 fois avec 200 mL d'eau ultra-pure (R_i : rinçage numéroté). Le quatrième rinçage (R_4) est ajusté à pH 7 avec du HNO_3 1 M et laissé sous agitation pendant une nuit. Un dernier rinçage (R_5) est effectué le lendemain avec 160 mL d'eau. Des échantillons de chaque R_i sont prélevés, dilués dans 50 mL d'eau acidifiée et analysés par ICP-AES.

2.6 Précipitation des TR par augmentation du pH

Suite à la dissolution sélective du calcium, le résidu contenant les TR est récupéré et dissout dans une solution de 250 mL d'HNO_3 1 M. Ensuite, une augmentation du pH est effectuée avec une solution NaOH 2 M jusqu'à l'apparition d'un précipité. Ce dernier est récupéré et séché à 100 °C pendant une nuit, ensuite minéralisé et analysé par ICP-AES.

2.7 Modélisation de la précipitation des éléments

Le logiciel JCHESS est utilisé pour étudier les spéciations des TR et des impuretés majeures présentes dans la solution de dissolution acide. Les différentes formes de TR et des autres éléments possibles sont introduites avec les concentrations expérimentales identifiées par ICP-AES. Le paramètre variable de cette simulation est le pH en fonction duquel, différentes formes de précipités des éléments d'intérêt sont calculées. Ceci permet de déterminer le pH optimal pour précipiter sélectivement les TR.

2.8 Minéralisation et analyse des solides (cendre, résidu, précipité) et des lixiviats

Dans le chapitre 2, il a été démontré que la minéralisation acide n'est pas efficace pour les cendres de *D. dichotoma*. C'est pour cette raison que les échantillons de cendres sont minéralisés par fusion alcaline (3 réplicas). Pour le résidu, le précipité et les liquides, une minéralisation acide est effectuée. Par ailleurs, des analyses DRX et EDX / MEB sont effectuées pour identifier de façon qualitative la composition des différents solides.

3 Résultats et discussion

3.1 Combustion de la biomasse

L'analyse élémentaire des cendres est présentée dans le tableau 5.1. Les résultats montrent que la combustion permet de concentrer les TR par un facteur 6 (22,6 g kg^{-1} au lieu de 3,9 g kg^{-1}). Parmi les autres éléments identifiés, la concentration d'Al et de Si dans les cendres est très importante (48,50 et 171,4 g kg^{-1} respectivement), ce qui montre l'importance d'éliminer dans un premier temps ces deux éléments par une lixiviation alcaline, grâce à leur solubilité à des pH élevés. Pour cela, une étude de l'influence de la température de la solution

NaOH utilisée ainsi que de la cinétique d'extraction de l'aluminium aux différentes températures testées est effectuée.

Tableau 5.1 : Composition des cendres en TR et autres éléments (g par kg de cendre)

Eléments	**La**	**Nd**	**Ce**	**Pr**	**Sm**	**Y**	**Gd**	**Al**	**Ca**
g kg^{-1}	11,45	5,34	2,59	1,50	0,56	0,88	0,50	48,50	28,06
Eléments	**Fe**	**K**	**Mg**	**Mn**	**P**	**Pb**	**S**	**Si**	**Zn**
g kg^{-1}	1,27	219,13	8,64	11,87	4,85	0,99	4,92	171,37	0,45

3.2 Lixiviation des cendres dans une solution NaOH

a) Effet de la température de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés

L'influence de la température sur l'extraction des impuretés solubles à partir des cendres est testée. La lixiviation est effectuée dans une solution de NaOH 5 M et les températures testées sont 20, 40, 60 et 80 °C. L'intérêt de cette lixiviation est d'éliminer surtout l'aluminium et le silicium qui affectent la séparation des TR dans ce mélange. Les résultats montrent que l'effet de la température varie en fonction de l'élément à extraire (figure 5.2). Pour la plupart des impuretés une augmentation du rendement d'extraction est observée avec l'augmentation de la température. Par contre, dans le cas de Ca, Mg et Mn, une diminution du rendement d'extraction est observée.

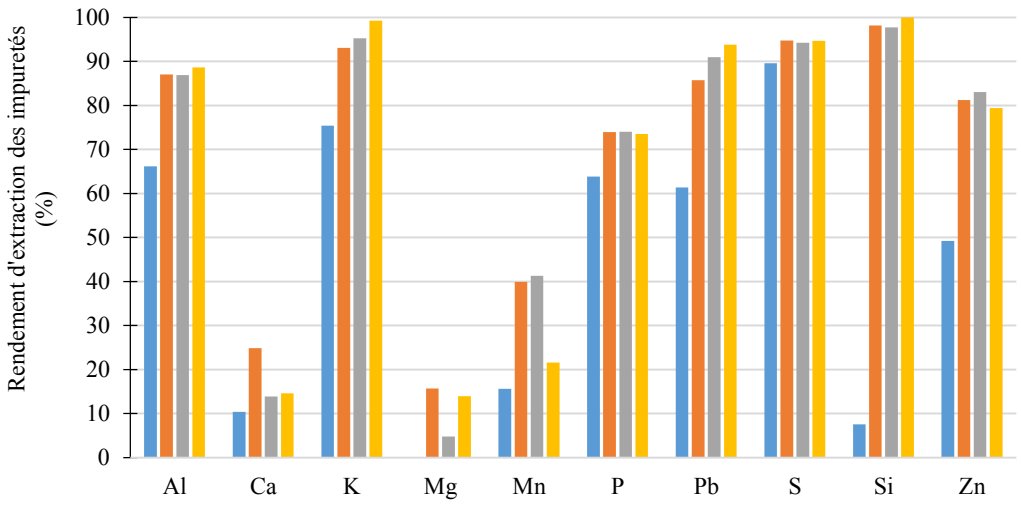


Figure 5.2 : Effet de la température sur l'extraction des impuretés (%) : 20 °C ; 40 °C ; 60 °C et 80 °C

Dans les conditions appliquées pour cette expérience (NaOH 5 M ; pH 12), ces trois éléments sont probablement sous formes carbonates ou hydroxydes. Dans ce cas, le faible rendement d'extraction peut être justifié par leurs constantes de solubilité de produits (K_s) très faibles (tableau 5.2) [215]–[217].

Tableau 5.2 : Constantes de solubilité de produits des carbonates et hydroxydes de Ca, Mg et Mn (25 °C, 1 bar)

Composés	**$CaCO_3$**	**$Ca(OH)_2$**	**$MgCO_3$**	**$Mg(OH)_2$**	**$MnCO_3$**	**$Mn(OH)_2$**
K_s	$10^{-8,3}$	$10^{-5,2}$	10^{-6}	$10^{-10,7}$	$2{,}24.10^{-11}$	$2{,}0.10^{-13}$

D'après la littérature, l'augmentation de la température a un effet négatif sur la solubilité de certains minéraux ($CaCO_3$ par exemple). Ceci a été également observé dans cette expérience. L'extraction de faible rendement à pH 12 peut être due à la présence de formes solubles de ces éléments comme $CaCO_3(aq)$ ou $CaHCO_3^+$ par exemple qui ont une constante de formation de 1 et 3,15 respectivement [218]. A partir des K_s de $CaCO_3$ et $Ca(OH)_2$, la concentration en calcium pour chaque cas est calculée : $7{,}07.10^{-5}$ et 0,0116 mol L^{-1} respectivement. En comparant ces valeurs à la concentration expérimentale en Ca à 20 °C ($3{,}87.10^{-4}$ mol L^{-1}), on déduit que le Ca présent en solution semble être sous forme carbonate plutôt qu'hydroxyde.

La concentration de K dans les cendres est importante (219,13 g kg^{-1}) soit une concentration de 3,5 g L^{-1} de lixiviat. Cet élément est cependant facilement éliminé et ne génère pas de problème au niveau de l'extraction des TR. Il en est de même pour P et S qui sont beaucoup moins concentrés avec 4,85 et 4,92 g kg^{-1} respectivement (soit 22,5 et 50,5 mg L^{-1} de lixiviat). L'élimination de Zn et Pb est influencée par la température ; une augmentation du rendement d'extraction de 30 % est observée en passant de 20 °C à 80 °C. Malgré leur teneur faible dans la biomasse, leur concentration dans les cendres a augmenté en raison de la combustion. Ces deux éléments pourraient affecter la séparation des TR s'ils étaient concentrés, mais leur faible teneur dans les cendres (0,45 et 0,99 g kg^{-1}) limite cet effet.

L'aluminium est considéré comme l'une des impuretés majeures (48 g kg^{-1}). A 20 °C, 66 % de cet élément est éliminé. Au-delà de cette température, l'extraction augmente jusqu'à 87 % environ (soit une concentration de 291 mg L^{-1} de lixiviat). L'aluminium est un élément amphotère ; entre les pH 0 - 4 et 12,4 - 14 il est sous formes solubles (Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ respectivement). L'augmentation de la température favorise la dissociation de composés

auxquels l'aluminium pourrait être lié et par conséquent permet la formation des formes solubles dans le milieu.

Le silicium est l'élément le plus gênant pour la récupération des TR. Il a été démontré que la combustion de la biomasse aboutit à la formation d'un solide amorphe insoluble en milieu acide (cf. chapitre 2), dans lequel une partie des TR et d'autres éléments sont piégés. Malgré la formation de ce verre, la lixiviation alcaline permet la libération des éléments solubles dans ce milieu vers la solution. L'influence de la température est très importante pour cet élément. A faible température (20 °C) l'extraction est très faible (7,59 %). Une augmentation de la température de 20 degrés permet d'éliminer presque la totalité du silicium (98 %). D'après Sherlock *et al*, la température est un facteur important qui contrôle la vitesse de dissolution des silicates [219]. Vue la teneur très élevée de Si dans les cendres, en présence d'autres éléments avec lesquels le Si peut former des molécules, il est possible de supposer que ces cendres peuvent contenir des silicates de minéraux, notamment les silicates d'aluminium. En général, la solubilité des silicates (et des autres minéraux) augmente avec la température. Par ailleurs, la dépendance en température de la constante de vitesse de dissolution k_0 suit l'équation d'Arrhenius :

$$k_0 = A.e^{\frac{-E_0}{RT}} \qquad \text{[Eq.5.1]}$$

Où E_0 est l'énergie d'activation ; R est la constante des gaz universelle et T est la température (Kelvin).

La majorité des minéraux silicatés ont des valeurs d'E_0 comprises entre 40 et 80 kJ mol^{-1}, avec une moyenne d'environ 60 kJ mol^{-1} [219]. Une augmentation de la température conduit donc à une augmentation de la vitesse de dissolution des silicates, et plus la valeur E_0 est élevée, plus le changement est important.

A noter que pour le silicium les résultats obtenus sont calculés à partir de la différence entre la concentration initiale des cendres et la concentration dans le résidu. Il n'est pas possible d'obtenir les valeurs directement de la solution parce que les liquides ne peuvent être minéralisés que par digestion acide. Après cette minéralisation, le silicium reste insoluble en solution sous forme colloïdale. Il faut de plus noter que la fusion alcaline ne peut servir que pour la digestion des solides.

Les résultats ont montré que, dans le cas de l'aluminium, le rendement d'extraction de cet élément est similaire pour les températures 40, 60 et 80 °C (87 %), avec une valeur de 20 % supérieure à celle obtenue à 20 °C. Cette différence de rendement peut-être due à la cinétique de dissolution de l'aluminium sous forme silicate dans ce milieu. Pour mieux

comprendre la variation du rendement, une étude de la cinétique d'extraction de l'aluminium est effectuée pour les 4 températures testées. Le taux d'extraction à chaque température est calculé en fonction du temps, selon l'équation [Eq.5.2] :

$$X_{Al_t} = \frac{(m_{Al_0} - m_{Al_t})}{m_{Al_0}} \qquad \text{[Eq.5.2]}$$

Où m_{Al_0} (mg) est la masse d'aluminium présent dans les cendres de départ et m_{Al_t} est la masse extraite en solution au temps (t).

L'effet de la température sur la cinétique d'extraction de l'aluminium est illustré sur la figure 5.3. A 80 °C, il est clairement observé que le taux d'extraction atteint son maximum de 1 dès les 10 premières minutes de la lixiviation. Une diminution de ce taux est cependant observée par la suite. Ceci peut-être dû à une re-précipitation de l'aluminium sous une forme qui n'a pas pu être identifiée.

A 60 °C et 40 °C, le taux d'extraction augmente pour atteindre une valeur d'équilibre identique à celle observée à 80 °C (environ 89 %). Ceci confirme bien que la dissolution de l'aluminium est limitée par la solubilité d'une espèce. A 20 °C, la dissolution est moins rapide. Après 180 min, l'équilibre n'est pas atteint et le taux d'extraction continue d'augmenter.

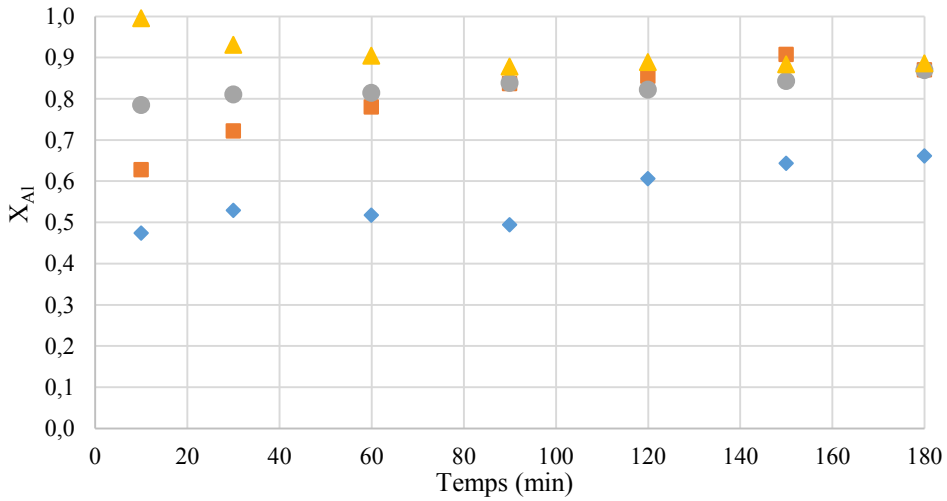


Figure 5.3 : Effet de la température sur le taux d'extraction de l'aluminium : ◆ 20 °C ; ■ 40 °C ; ● 60 °C et ▲ 80 °C

Les résultats précédents montrent que les conditions expérimentales mises en œuvre ne permettent d'avoir accès à des informations concernant l'influence de la température sur la cinétique de lixiviation que pour le premier prélèvement et pour les 3 températures les plus

basses. Pour les autres prélèvements (à l'exception de l'expérience à 20 °C), l'équilibre est presque atteint. Ces 3 valeurs peuvent permettre de donner un ordre de grandeur de l'énergie d'activation nécessaire à la dissolution de cet élément, en supposant que la réaction est de premier ordre. Dans ce cas, la vitesse de la réaction peut être exprimée par l'équation 5.3, la concentration en Al dans la solution par l'équation 5.4 et la constante de vitesse k (en min^{-1}) par l'équation 5.5.

$$r = k.C_{Al(0)}(1 - X_{Al_t}) \qquad \text{[Eq.5.3]}$$

Où k est la constante cinétique et $C_{Al(0)}$, la concentration initiale des cendres en aluminium.

$$C_{Al_t} = C_{Al(0)}\, X_{Al_t} \qquad \text{[Eq.5.4]}$$

$$k = -\frac{ln(1-X_{Al_t})}{t} \qquad \text{[Eq.5.5]}$$

Les valeurs de k obtenues sont 0,064 ; 0,099 et 0,154 min^{-1} pour les températures 20, 40 et 60 °C respectivement. En utilisant ces constantes de vitesse, l'équation logarithmique d'Arrhenius tracée en fonction de $(\frac{1}{T})$ donne une droite avec une pente de $(\frac{-E_a}{R})$, présentée sur la figure 5.4.

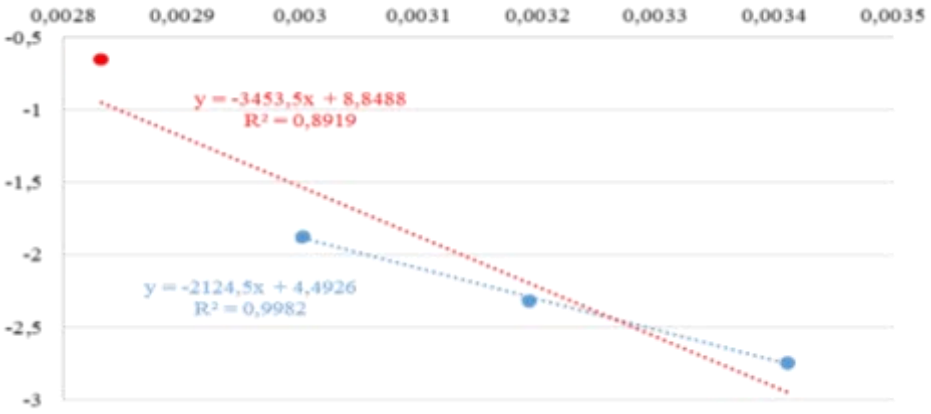


Figure 5.4 : Tracé d'Arrhenius du taux d'extraction d'aluminium :
-------- courbe de tendance des trois valeurs correspondantes aux températurex 20 °C, 40 °C et 60 °C ;
-------- courbe de tendance en prenant en compte la valeur d'extraction à 80 °C

La pente de la droite $(\frac{-E_a}{R})$ est égale à 2124,5 K avec un très bon coefficient de corrélation (R^2) de 0,998. L'énergie d'activation calculée donne une valeur de 17,66 kJ mol^{-1}. Cette valeur est inférieure à celles de dissolution des silicates (entre 40 et 80 kJ mol^{-1}). Mais il est important de noter que les E_a trouvées dans la littérature sont pour les silicates purs. Dans le cas de l'expérience, de nombreux autres composés sont présents (comme des carbonates,

sulfates et phosphates), ce qui peut avoir un effet important sur la cinétique de dissolution des silicates d'aluminium.

Le même raisonnement a également été fait en prenant en compte la première valeur d'extraction obtenue à 80 °C. L'énergie d'activation est alors de 28,7 kJ mol^{-1}, mais le coefficient de corrélation (R^2) est moins bon, avec une valeur de 0,89 dans ce cas.

Il est à noter que les résultats précédents n'ont qu'un caractère estimatif. Il aurait été pertinent de refaire l'expérience en effectuant des prélèvements dans l'intervalle 0 – 10 min. Cela illustre cependant, le fait que le phénomène de lixiviation est différent de celui observé pour l'extraction en milieu acide du nickel à partir de cendres d'hyperaccumulateurs [220]. Dans ce cas, la lixiviation peut être modélisée par le modèle du cœur rétrécissant et l'énergie d'activation est de l'ordre de 60 kJ mol^{-1}. Le suivi des autres éléments aurait sans doute permis d'obtenir plus d'informations sur le mécanisme de lixiviation. En raison toutefois de la concentration très élevée en soude (et plus particulièrement en sodium), leur analyse est très difficile (présence de grandes interférences lors de l'analyse ICP-AES). Il est simplement possible de supposer qu'à 80 °C les particules de cendres se dissolvent (plus qu'elles ne sont lixiviées) intégralement (et très rapidement), solubilisant les terres rares, qui précipitent ensuite sous forme de carbonate ou d'hydroxyde, en raison du pH très élevé de la solution.

b) Effet de la concentration de la solution de soude sur l'extraction des impuretés

L'influence de la concentration de la solution de lixiviation NaOH est testée en utilisant 4 concentrations (1, 2, 3 et 5 M). Dans chaque cas, la lixiviation est effectuée sous agitation (200 tr min^{-1}) et chauffage à 80 °C pendant 2 heures, suivant les conditions appliquées au préalable. Il est à noter que les rendements d'extraction de certains éléments présentés dans la figure 5.5 sont calculés par la différence de concentration entre les cendres de départ et le résidu obtenu ; les solutions de lixiviation sont trop chargées en sodium et ceci entraine des interférences avec les autres éléments présents en solution, notamment pour K, S et Pb.

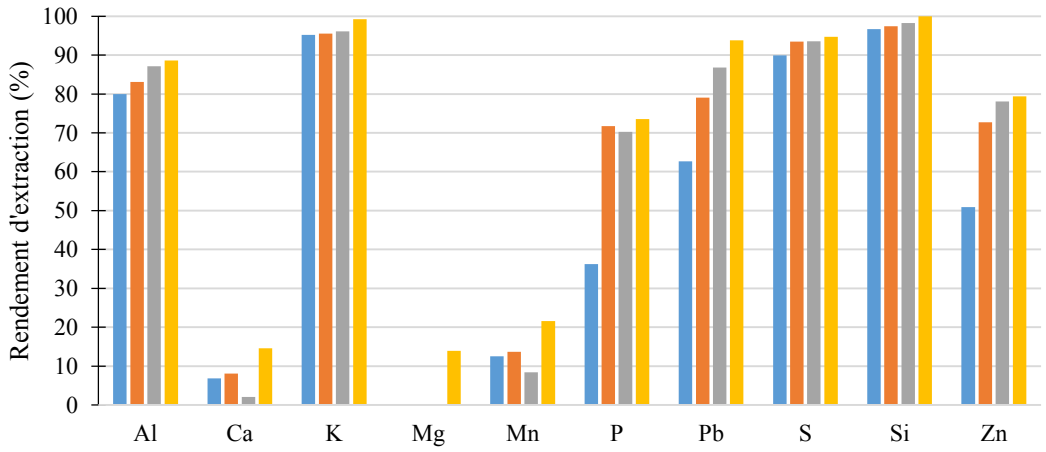


Figure 5.5 : Effet de la concentration de la solution NaOH sur l'extraction des impuretés : 1 M ; 2 M ; 3 M et 5 M

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de la solution en OH^- n'a pas d'effet significatif sur le rendement d'extraction des impuretés, à l'exception de Mg, P, Pb et Zn. Toutefois, comme cela a déjà été indiqué, l'intérêt cette lixiviation est de se focaliser sur l'élimination de l'aluminium et du silicium. Pour ces deux impuretés, l'utilisation d'une solution de NaOH plus concentrée n'a pas une influence majeure (8 % et 3 % de plus pour Al et Si respectivement en passant de 1 M à 5 M) et le rendement d'extraction est toujours élevé. La concentration en Al augmente de 0,27 à 0,29 g L^{-1} et celle de Si augmente de 1,03 à 1,07 g L^{-1} respectivement. L'utilisation d'une solution de NaOH inférieure à 5 M n'affecte ainsi pas significativement les rendements d'extraction et permet d'utiliser moins de réactif et donc de faire des économies d'atomes.

L'aspect essentiel de cette lixiviation est qu'elle permet d'éliminer Al et Si sans avoir d'effet sur les TR. Ces dernières restent toujours dans le résidu et aucune concentration significative n'est observée dans la solution de lixiviation et ceci quelle que soit la concentration. Cette lixiviation permet de concentrer les TR d'un facteur 2,6 dans le résidu par rapport aux cendres de départ (59,2 g kg^{-1} de résidu, au lieu de 22,6 g kg^{-1} de cendres de départ) avec une perte de 60 % de la masse.

Malgré cette teneur importante en TR, l'analyse DRX du résidu sec ne permet pas de les mettre clairement en évidence. Le solide n'est pas bien cristallisé et des formes SiO_2 et des silicates sont toujours identifiées (figure 5.6). Le résidu semble toujours contenir une petite quantité de Si qui n'a pas été extraite et qui est liée aux autres éléments présents pour former

des silicates comme Pb_3SiO_5, et $Nd_3(Si_3Al_3(O_{12}N_2))$. Du $CaCO_3$ (calcite) et du $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$ sont par ailleurs identifiés.

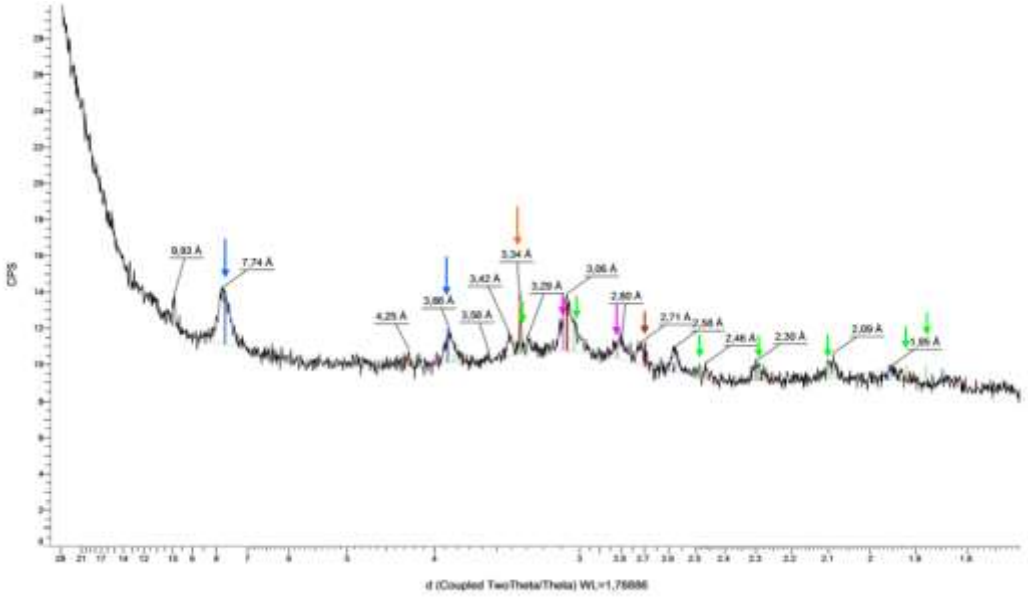


Figure 5.6 : Analyse DRX du résidu obtenu suite à la lixiviation des cendres en solution NaOH 5M : → $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}.4H_2O$; → $CaCO_3$; → $Nd_3(Si_3Al_3(O_{12}N_2))$; → SiO_2 ; → Pb_3SiO_5

3.3 Dissolution acide du résidu contenant les TR

Suite à la lixiviation des cendres (4,5 g) en solution NaOH et à l'élimination des impuretés majeures, le résidu contenant les TR (+ impuretés) est récupéré. Ce résidu subit une dissolution dans une solution d'HNO_3 1 M (200 mL) à température ambiante, afin de libérer les TR. Il a été démontré dans le chapitre précédent que l'utilisation de l'acide nitrique ne permet pas une bonne précipitation des oxalates. Cela n'est cependant impactant que si la concentration des TR est très faible, comme c'est le cas pour la biomasse sèche. Dans le cas des cendres lixiviées en milieu alcalin, un résidu 15 fois plus concentré par rapport à la biomasse est obtenu (en passant de 3,9 g kg^{-1} pour la biomasse à 59,2 g kg^{-1} pour le résidu). L'utilisation d'acide nitrique est donc envisageable. Une cinétique de dissolution des TR est effectuée (à température ambiante) pour identifier le temps nécessaire pour extraire les TR à partir de ce résidu.

Les résultats montrent que, dès les premières 10 minutes, la dissolution des TR atteint son équilibre. Les rendements et les concentrations présentés dans le tableau 5.3 sont calculés par rapport à la teneur initiale des cendres en TR.

Tableau 5.3 : Rendement de dissolution des TR et leur concentration dans la solution HNO_3 (1 M)

	La	Nd	Ce	Sm	Pr	Y	Gd	∑TR
% Dissolution	85,1	84,6	71,0	99,4	80,2	74,0	66,8	80,2
mg L^{-1}	298,7	161,4	78,9	24,2	46,6	24,4	13,0	647,2

Pour les éléments majeurs (La, Nd et Ce), la dissolution est de 85, 84 et 71 % en moyenne, équivalent à 299, 161 et 79 mg L^{-1} respectivement. Pour les autres TR, le samarium est totalement extrait en solution, et les Pr, Y et Gd sont extraits avec 80, 74 et 66 % respectivement. En moyenne, la dissolution des TR avec d'HNO_3 (1 M) permet d'extraire 80 % de la totalité des TR en solution, soit une concentration de 647 mg L^{-1}.

Les autres éléments sont également analysés pour identifier la cinétique de dissolution des impuretés dans cette solution acide. Les résultats sont présentés sur la figure 5.7. Il est clairement observé que l'équilibre est également atteint dès les 10 premières minutes pour la plupart des éléments. Seul le Mn a un rendement de dissolution qui augmente au cours du temps pour atteindre 48 % au bout de 4 heures (soit 103 mg L^{-1}). D'après Lasheen *et al.* (2009), la dissolution des oxydes de manganèse sur des minerais est très influencée par la température et la concentration de la solution HNO_3 utilisée. A 25 °C et dans une solution d'HNO_3 2,7 M, la dissolution de Mn et de 40 % environ au bout de 2 heures. Même s'il ne s'agit pas de la même matière première, cela montre que la dissolution de cet élément présent dans le résidu des cendres est du même ordre de grandeur [221].

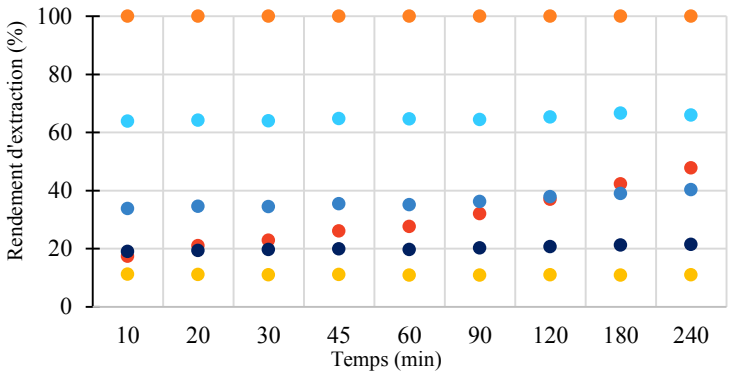


Figure 5.7 : Cinétique de la dissolution des impuretés en solution d'HNO_3 (1 M) : ● Mg ; ● Ca ; ● Mn ; ● Pb ; ● P et ● Al

Pour Mg, sa dissolution est également totale dès les 10 premières minutes (234 mg L^{-1}), alors que le calcium est à 65 % en moyenne (soit une concentration de 632 mg L^{-1}) par

rapport à la teneur initiale des cendres, et reste stable. Le rendement d'extraction de l'aluminium est de 11 % environ (soit 148 mg L^{-1}), soit pratiquement la totalité de ce qu'il reste dans les cendres après lixiviation alcaline (88 % de l'Al a été éliminé lors de cette étape). Pour P, 21 % est extrait dans cette solution (soit 22,2 mg L^{-1}), alors que 74 % de cet élément a été éliminé lors de l'étape précédente. Pour Pb, la dissolution à l'acide montre un rendement de 36 % en moyenne (soit 12,9 mg L^{-1}), alors que lors de l'extraction avec du NaOH 5 M à 80 °C, une extraction de 90 % est obtenue. Le bilan n'est donc pas parfait : ceci peut être dû à l'interférence liée au sodium, mais également aux faibles concentrations présentes.

Le tableau 5.4 résume le rendement de dissolution des éléments par rapport à la teneur initiale des cendres et la concentration équivalente pour chaque élément en solution.

Tableau 5.4 : Rendement de dissolution des éléments et leur concentration dans la solution HNO_3 (1 M)

Elément	**Al**	**Ca**	**Mg**	**Mn**	**P**	**Pb**
% Dissolution	10,89	65,88	99,76	47,76	21,42	36,23
mg L^{-1}	148,73	631,67	317,39	103,77	22,21	12,85

Les résultats obtenus à température ambiante semblent confirmer l'hypothèse, selon laquelle les terres rares ont bien été dissoutes lors de la lixiviation alcaline et simplement précipitées sous une forme facilement attaquable en condition acide. Ils indiquent également que cette dissolution peut être réalisée en moins de 10 minutes. Cela permet à la fois de récupérer le plus possible de TR, en limitant également la dissolution des impuretés qui nécessitent plus de temps pour être libérées (Mn et Pb par exemple). En effet, il est clairement observé qu'en plus des TR, cette solution contient un nombre important d'impuretés parmi lesquelles le calcium est le majeur avec une concentration similaire à la totalité des TR présentes en solution (632 et 647 mg L^{-1} respectivement). Par conséquent, l'enjeu de l'étape suivante est de pouvoir séparer les TR des autres éléments et surtout du calcium.

3.4 Précipitation sélective des TR à partir de la solution acide

Dans le chapitre 3, il a été démontré que la précipitation des TR en milieu acide nitrique n'est possible que si la teneur en TR de la solution est importante. Dans le cas présent, la concentration en TR est de 4,45 mmol L^{-1} (soit 647 ppm, 15 fois plus concentré que dans le cas de l'extraction à partir des plantes). Par conséquent, le paramètre exigent pour

réussir à précipiter les TR est optimisé. Un ajustement de pH est effectué au préalable en utilisant une solution NaOH 1 M pour avoir un pH de 2,8.

La précipitation des TR est effectuée en utilisant une solution d'acide oxalique (0,04 M). Dès l'addition de 10 mL de la solution d'acide oxalique (soit 0,4 mmol d'acide oxalique pour 0,2 mmol de TR), un précipité apparait instantanément. La figure 5.8 présente les TR et les impuretés identifiées dans le précipité oxalique. Pour obtenir le bilan massique de ce précipité, le calcul effectué considère que tous les éléments identifiés sont sous forme oxalate. Les formules chimiques des oxalates de TR utilisées pour effectuer le calcul sont présentées en annexe 5.

Le rendement de précipitation des TR à partir de la solution acide est de 92 % en moyenne, équivalent à 77,4 % par rapport à la teneur initiale des cendres. Ceci montre la grande efficacité de l'acide oxalique dans ce milieu. La totalité des oxalates de TR représente une concentration de 647,8 mg g^{-1} de précipité dont La, Nd et Ce qui sont les TR majeures avec 297, 164 et 80 mg g^{-1} respectivement. Les résultats montrent que l'impureté majeure dans ce précipité est le calcium avec une concentration de 333,5 mg g^{-1} proche de celle du La.

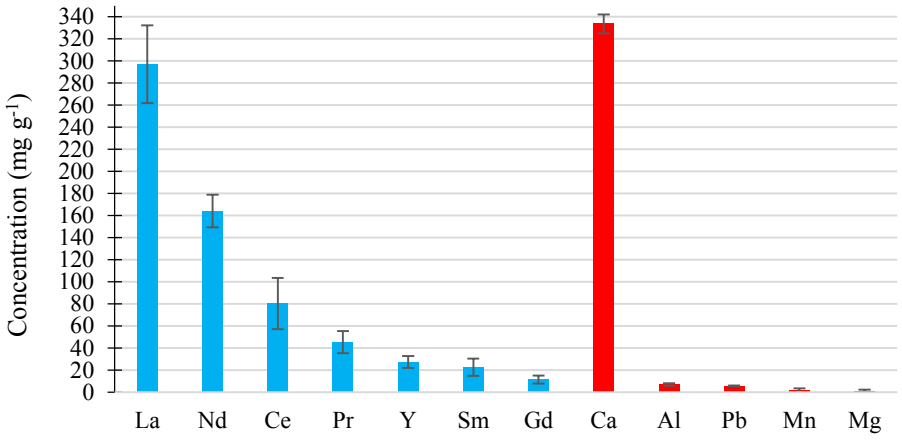


Figure 5.8 : Concentration des TR et des impuretés dans le précipité sous forme oxalate (mg g^{-1}de précipité)

Le rendement de précipitation du Ca est très important avec 42,8 % par rapport à la teneur de la solution acide en Ca. Ceci montre de nouveau l'affinité du calcium pour l'oxalate. Les autres impuretés au total représentent 15 mg g^{-1} de précipité. Il est important de noter que, même si la concentration du plomb est faible dans le précipité (5,7 mg g^{-1}), son rendement de précipitation est de 21 %. Ceci indique que, si cet élément était concentré dans les cendres, il pourrait être une des impuretés majeures. Le tableau 5.5 présente le facteur de

concentration des TR (en élément) depuis les plantes jusqu'à l'obtention du précipité oxalate. Ces résultats montrent que, malgré la présence du calcium en tant qu'impureté majeure, les étapes suivies dans ce procédé ont permis d'obtenir un solide très riche en TR.

Tableau 5.5 : Facteur de concentration des TR à chaque étape du procédé, par rapport à la teneur dans la biomasse

	Plantes	**Cendres**	**Résidu**	**Précipité**
[TR] (mg g^{-1})	3,9	22,6	59,2	328,7
Facteur de concentration	-	5,8	15,2	84,3

a) Analyse DRX du précipité oxalique

L'analyse DRX de ce précipité, présentée sur la figure 5.9, permet d'identifier seulement le calcium sous forme majoritaire des oxalates mono ou di-hydratés (CaC_2O_4, $2H_2O$; $Ca(COO)_2$, H_2O) alors que les TR ne le sont pas. Cela peut être dû à un manque de cristallinité du solide notamment pour les complexes des TR.

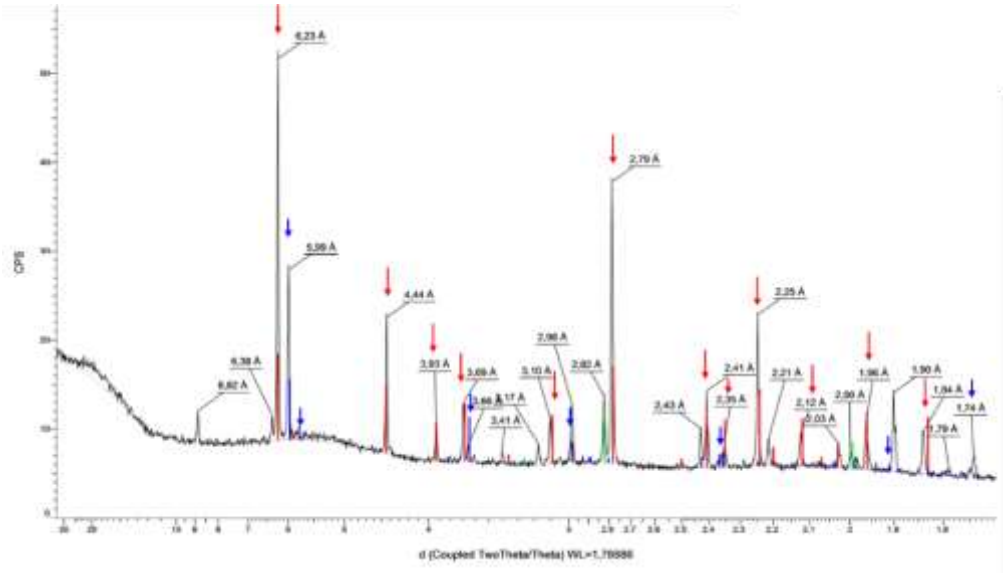


Figure 5.9 : Analyse du précipité obtenu suite à l'ajout de l'acide oxalique en solution : → CaC_2O_4, $2H_2O$; → $Ca(COO)_2$, H_2O

b) Analyse EDX/SEM du précipité oxalique

L'analyse EDX/SEM de ce précipité, présentée sur la figure 5.10, confirme les résultats précédents concernant la teneur élevée en calcium. Les TR identifiées sont les majeures dans le solide (La, Nd et Ce). Par rapport aux éléments détectés par EDX, le pourcentage du Ca présent sur la surface du solide est égal à celui du La (10 %). Les autres

éléments précédemment analysés ne sont pas détectés ce qui montre leur faible teneur dans le précipité.

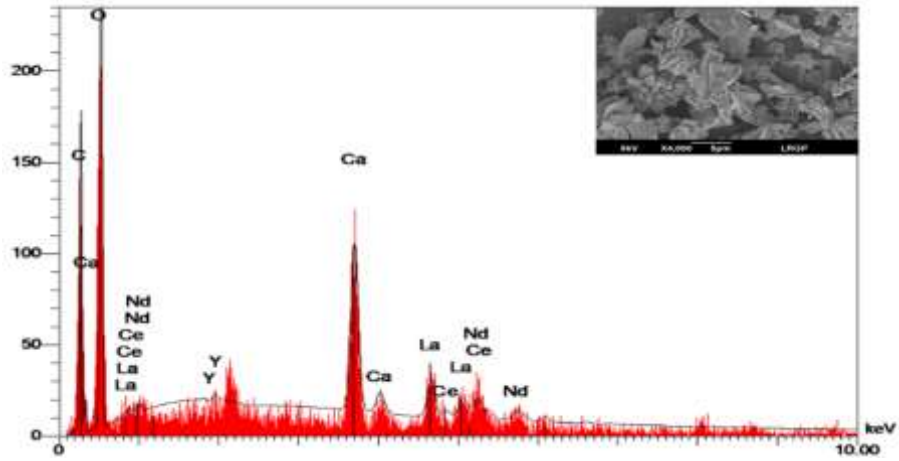


Figure 5.10 : Analyse EDX/SEM du précipité oxalique après combustion et lixiviation alcaline

A partir des analyses effectuées, les résultats montrent que le calcium est le seul élément qui empêche d'avoir un produit final de TR avec une pureté élevée. Cet élément réagit d'une façon similaire aux TR en présence d'acide oxalique, contrairement aux autres impuretés. Pour cela, il semble important d'étudier la possibilité de séparation de cet élément.

3.5 Dissolution sélective du calcium à partir du résidu des cendres

Les résultats précédents ont montré que la précipitation des TR, suite à l'addition de l'acide oxalique, entraine également la précipitation de 43 % de calcium. Une expérience de dissolution sélective est effectuée pour voir la possibilité d'éliminer le calcium avant l'étape de précipitation. Il s'agit de réaliser plusieurs rinçages du résidu contenant les TR et les impuretés. Ceci doit permettre à un pH précis de dissoudre le Ca avant que les TR commencent à devenir solubles dans le milieu.

La figure 5.11 présente l'effet du rinçage consécutif sur l'élimination du Ca en solution. Les trois premiers rinçages, R_1, R_2 et R_3 sont à pH 13,0 ; 11,9 et 11,0 respectivement. Le quatrième rinçage (R_4) est acidifié à un pH autour de 7, et un dernier rinçage (R_5) est effectué à l'eau ultra-pure. Les rendements d'extraction présentés sont calculés par rapport à la teneur initiale des cendres. Les résultats montrent que les trois premiers rinçages (R_1, R_2 et R_3) permettent d'éliminer une faible quantité de Ca, soit 2,8 ; 1,7 et 1,9 % respectivement. L'ajustement du pH pour le quatrième rinçage à un pH de 7,6 permet

d'extraire 60 % environ du calcium par rapport à teneur initiale des cendres (soit une concentration de 178 mg L^{-1}). Enfin, le dernier rinçage permet d'éliminer 3,5 % du Ca. Le calcium présent dans le résidu a été identifié sous formes de carbonates en DRX. Il est connu que cette forme de calcium (ou calcites) se dissout à pH inférieur à 8 [222]. Ceci peut donc expliquer l'extraction importante du calcium qui a lieu lors du rinçage R_4. Les résultats présentés permettent de conclure qu'une élimination partielle de près de 70 % du calcium à partir du résidu des cendres peut être effectuée avant l'étape de la dissolution acide. Concernant les TR et les autres éléments, ces étapes de rinçage n'ont aucun effet : seuls des traces sont identifiées en solution R_4.

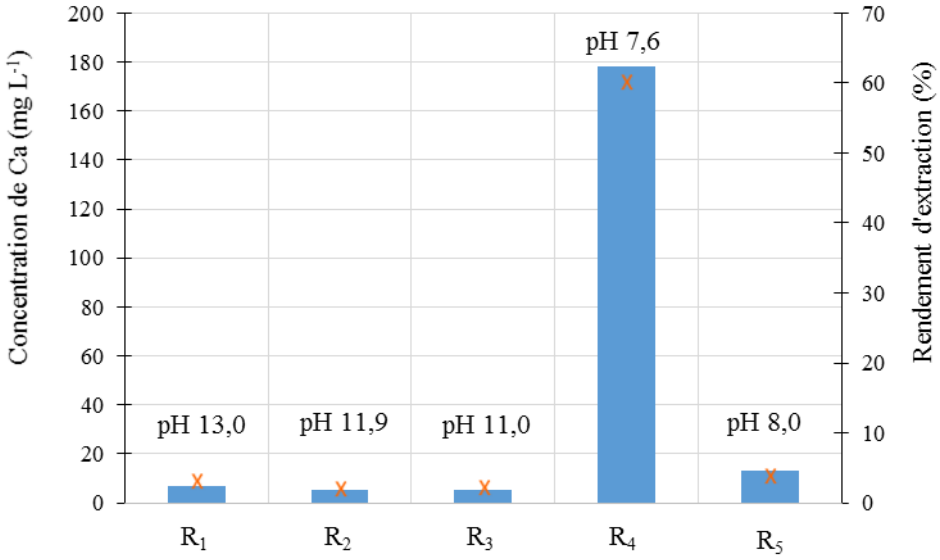


Figure 5.11 : Dissolution sélective de Ca en fonction du pH : ■ concentration en solution de rinçage (mg L^{-1}) ; X rendement d'extraction par rapport à la teneur initiale dans les cendres (%)

Pour conclure, la séparation d'une grande partie du calcium présent dans le résidu des cendres parait possible. Cette étape mérite d'être plus approfondie, pour voir la possibilité d'éliminer totalement le calcium. De plus, il serait important d'étudier la séparation des TR des autres éléments en fonction du pH notamment Mg et Mn qui réagissent aussi d'une façon similaire aux TR en solution. Cette étape pourrait peut-être éviter l'utilisation de l'acide oxalique pour précipiter les TR.

3.6 Précipitation des TR par augmentation du pH

L'objectif de la présente étude est de savoir si une augmentation progressive du pH de la solution acide contenant les TR et les autres impuretés (à part les 70 % du Ca éliminé au préalable) permet de précipiter sélectivement les TR sous forme hydroxyde.

Pour cela, une augmentation progressive du pH est réalisée pour la solution acide contenant les TR (+ impuretés). Aucun précipité n'apparait du pH initial jusqu'à pH 8. A ce stade, la solution devient trouble mais aucun précipité ne peut être récupéré même après deux heures d'attente. L'augmentation du pH est alors poursuivie jusqu'à pH 12. Un précipité est observé à ce pH. Le tableau 5.6 présente le pourcentage massique des éléments (supposés être sous formes hydroxydes) identifiés dans le précipité et le rendement de précipitation par rapport à la teneur de la solution.

Tableau 5.6 : Pourcentage massique et rendement de précipitation des éléments sous formes hydroxydes à pH 12

Elément	**La**	**Nd**	**Ce**	**Pr**	**Y**	**Sm**	**Gd**	**Mg**	**Na**	**Mn**	**Al**	**Ca**	**Pb**
% massique	7,1	4,7	2,1	1,3	0,8	0,6	0,3	16,5	10,8	6,5	6,2	5,7	0,1
% récupération	62,4	74,9	66,3	66,3	70,8	69,4	70,8	69,4	87,3	65,6	59,3	63,1	73,7

Il est observé que la précipitation des hydroxydes de TR à ce pH n'est pas sélective, avec seulement 17 % de la masse du solide récupéré et un rendement de 69 % en moyenne. La masse totale du précipité obtenu (0,379 g) représente 19 % de la masse de départ des cendres dans cette expérience. L'impureté majeure est le Mg qui occupe le même pourcentage massique que la totalité des TR. Le sodium est également présent à un pourcentage élevé, mais ceci vient de la solution de NaOH utilisée pour augmenter le pH. Le sodium peut être éliminé par un simple rinçage à l'eau ultra-pure, mais avec le risque de perte en éléments. La quantité des autres impuretés Mn, Al et Ca est du même ordre de grandeur (autour de 6 %) et une faible teneur de Pb est également identifiée (0,1 %).

Afin de précipiter sélectivement les TR en laissant les autres impuretés en solution, deux simulations de spéciation sont effectuées par le logiciel JCHESS. Le lanthane représente les TR et, parmi les impuretés, les éléments choisis sont : Al, Ca, Mg et Mn car ces éléments sont les plus gênants pour les TR de par leur concentration relativement élevée. Les

concentrations introduites dans le logiciel sont similaires à celles des conditions expérimentales. Les deux cas étudiés sont :

- **Cas 1 :** ce cas reprend les conditions des travaux effectués, à savoir : après une solubilisation à pH très faible (< 1) des TR par ajout d'acide nitrique, sans élimination d'une grande partie du calcium par dissolution sélective. La présence de carbonates est donc négligée et tous les éléments sont considérés sous forme ionique X^{y+}. Dans ce cas, à pH élevé, tous les éléments précipitent sous formes hydroxydes (figure 5.12). La précipitation de l'aluminium se fait en premier. Ensuite, à pH compris entre 8 et 9, celle des $TR(OH)_3$ est totale et au-delà, les autres impuretés précipitent l'une après l'autre. Théoriquement, il serait donc possible de récupérer spécifiquement les TR, après avoir filtré l'aluminium.

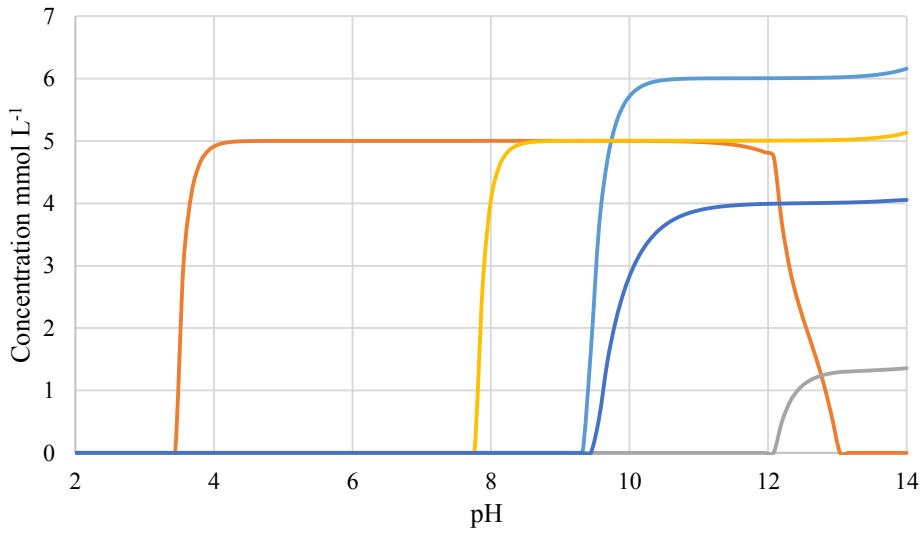


Figure 5.12 : Précipitation et séparation des éléments en fonction du pH, selon le cas 1 : AlO(OH) ; $La(OH)_3$; $Mg(OH)_2$; $Mn(OH)_2$; Katoite (minéral à base de Al et Ca)

- **Cas 2 :** ce cas prend en compte une solubilisation du résidu à plus haut pH, après lixiviation alcaline des cendres (sans lavage pour éliminer le calcium). Une quantité importante de carbonates peut donc encore être présente en solution. Pour l'estimer, il est considéré que tous les éléments dissouts sont à l'origine sous cette forme. Lors de l'augmentation de pH (figure 5.13), 2 formes solides de lanthane sont observées, à savoir le carbonate et l'hydroxyde. Ces résultats montrent qu'il est, dans ces conditions, impossible de récupérer proprement les TR, avec un bon rendement.

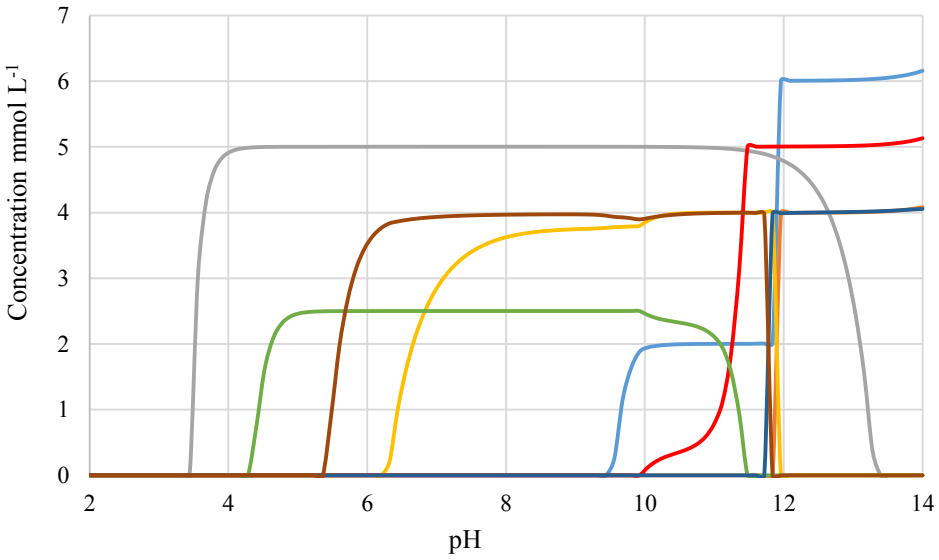


Figure 5.13 : Précipitation et séparation des éléments en fonction du pH, selon le cas 2 :
AlO(OH) ; $La_2(CO_3)_3 : 8H_2O$; $MnCO_3$; $CaMgCO_3$; $Mg(OH)_2$; $La(OH)_3$; $Mn(OH)_2$; $CaCO_3$

La comparaison de ces deux modèles conduit à conclure qu'il est possible d'isoler les TR sélectivement, à condition que la dissolution se fasse dans des conditions suffisamment acides pour éliminer une grande partie des carbonates. Cette expérience n'a pas pu être testée pour l'instant, en raison des faibles quantités de produit disponible (0,3 g). Il reste cependant à éclaircir le fait que les résultats expérimentaux ne concordent pas totalement avec la simulation. En effet, les taux de récupération des TR devraient être bien supérieurs à ceux observés. Outre les effets cinétiques (2 heures d'attente pour laisser précipiter), il serait intéressant de refaire l'expérience avec un autre acide. Il se peut que, comme pour les oxalates, les solubilités des hydroxydes de terres rares en milieu nitrique soient plus importantes. A partir de ces résultats, on peut conclure que la précipitation sélective des TR nécessite des études plus approfondies sur les formes présentes en solution (des TR et des impuretés). Des études de séparation sur des solutions synthétiques pourraient donner plus d'informations.

4 Conclusion du chapitre 5

Dans ce chapitre, la récupération des TR à partir des cendres de *D. dichotoma* a été développée, basée sur une lixiviation alcaline afin d'éliminer les deux impuretés (Al et Si) les plus gênantes. Ensuite, une dissolution acide du résidu solide, permettant l'extraction des TR en solution, est appliquée. Enfin, la récupération des TR est effectuée par addition d'acide oxalique ou par précipitation sous forme d'hydroxydes.

L'étude de l'effet de la température de la solution de soude utilisée dans la première étape montre qu'à 80 °C l'élimination des Al et Si est très efficace (87 et 98 % respectivement) et très rapide. L'énergie d'activation obtenue (E_a = 17,7 kJ mol^{-1}) à partir des points expérimentaux pour les différentes températures (20, 40 et 60 °C) a une valeur inférieure à celle des silicates de minéraux, ce qui est justifiée par la présence d'autres éléments. En revanche, aucun effet significatif n'a été observé concernant la variation de la concentration de la solution NaOH utilisée (entre 1 et 5 M).

D'autre part, l'étude de la cinétique de dissolution des TR en milieu acide montre que l'extraction atteint son équilibre au bout de 10 minutes, avec un rendement de 82 %. L'utilisation de l'acide oxalique permet de précipiter 92 % des TR (soit 64 % de la masse du précipité sous forme oxalate), mais avec le calcium comme impureté majeure avec un pourcentage massique de 33 %. Cependant, près de 70 % de cet élément peut être éliminé au préalable *via* des lavages. Le rendement global d'extraction des TR est de 77 %. Contrairement aux résultats des simulations, la précipitation sélective des TR sous forme hydroxydes est loin d'être totale.

Au final, des optimisations pour ce procédé restent à étudier, notamment le rendement de dissolution sélective du calcium avant l'étape de précipitation des TR. La caractérisation de la solution acide et des solides obtenus doit permettre d'étudier la faisabilité de séparer les autres impuretés (notamment Mg et Mn) en fonction du pH et de récupérer les TR sans l'intervention de l'acide oxalique. En ce qui concerne la solution de lixiviation alcaline riche en aluminium, la diminution du pH de la solution (par dilution), pour le précipiter sous forme d'hydroxyde, semble être une voie élégante de valorisation de cet élément.

Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives

Chapitre 6 : Conclusion générale et perspectives

Les travaux de cette thèse ont été consacrés au développement de procédés hydrométallurgiques permettant la valorisation de terres rares à partir de l'hyperaccumulateur *D. dichotoma.* Il s'agit d'une nouvelle étude dont l'objectif principal est lié à l'application de l'agromine pour les TR.

Dans un premier temps, la caractérisation de la plante a mis en évidence sa capacité à hyperaccumuler les TR et Al. Il s'est avéré que la combustion de la biomasse est à l'origine d'un problème lors de l'extraction en milieu acide en raison de la teneur élevée des cendres en Si (171 g kg^{-1}). Cette caractérisation a conduit au développement de différentes voies et stratégies d'extraction à partir de la biomasse sèche et des cendres.

La première voie est basée sur l'extraction directement à partir de la biomasse. Cette étude a montré que, parmi les différents agents d'extraction testés, les acides forts (HNO_3 et H_2SO_4) et l'EDTA conduisent aux meilleurs rendements. La précipitation des TR en solution à l'acide oxalique ne s'est avérée être envisageable que lorsque l'EDTA ou l'H_2SO_4 sont utilisés comme agents d'extraction. L'utilisation de l'acide sulfurique conduit au meilleur rendement (72 %).

Une deuxième voie d'extraction à partir de la biomasse sèche a été développée. Elle repose sur une lixiviation intensifiée par échange d'ions. Une fois les cations fixés sur la résine, des élutions à l'acide nitrique ont permis de séparer les TR des autres éléments. La solution finale du mélange de TR obtenue est à 81 % de pureté. L'aluminium est l'impureté majeure, et le rendement global de récupération des TR est de 75 %.

La troisième voie d'extraction des TR est effectuée à partir des cendres de *D. dichotoma*. Le procédé développé consiste à effectuer tout d'abord une lixiviation alcaline des cendres à 80 °C, permettant l'élimination de la majorité d'Al et Si solubles dans ce milieu. Ensuite, le résidu des cendres contenant les TR est dissout en milieu acide puis une précipitation des TR est réalisée à l'acide oxalique. Le rendement de précipitation des TR est de 77 % par rapport à la teneur initiale des cendres, mais le problème dans cette étape est lié à la concentration très élevée en calcium qui est l'impureté majeure dans le solide. Une étape de dissolution sélective a montré la possibilité d'éliminer 60 % du Ca à pH 7,6 avant la dissolution acide des TR. Une autre étape de précipitation sélective des TR a été testée en fonction du pH. Elle s'est avérée être complexe à réaliser en raison des différentes formes des

impuretés présentes en solution. Un seul précipité est obtenu à pH 12 et il contient 50 % de TR par rapport à la teneur initiale dans les cendres. Toutes les impuretés sont également identifiées dans ce précipité.

Les trois procédés développés illustrent la faisabilité de l'extraction et de la valorisation des TR à partir de *D. dichotoma* en utilisant la biomasse sèche ou les cendres. La figure 6.1 présente les principaux résultats obtenus pour chaque procédé. Le procédé d'extraction à partir de la biomasse en utilisant H_2SO_4 conduit à un précipité oxalique qui, après calcination, ne contient comme impureté que 3,8 % de sodium et 1,2 % pour les autres impuretés. Le sodium pourrait être éliminé par un rinçage à l'eau ultra-pure sous réserve que cela ne génère pas une perte en masse trop importante.

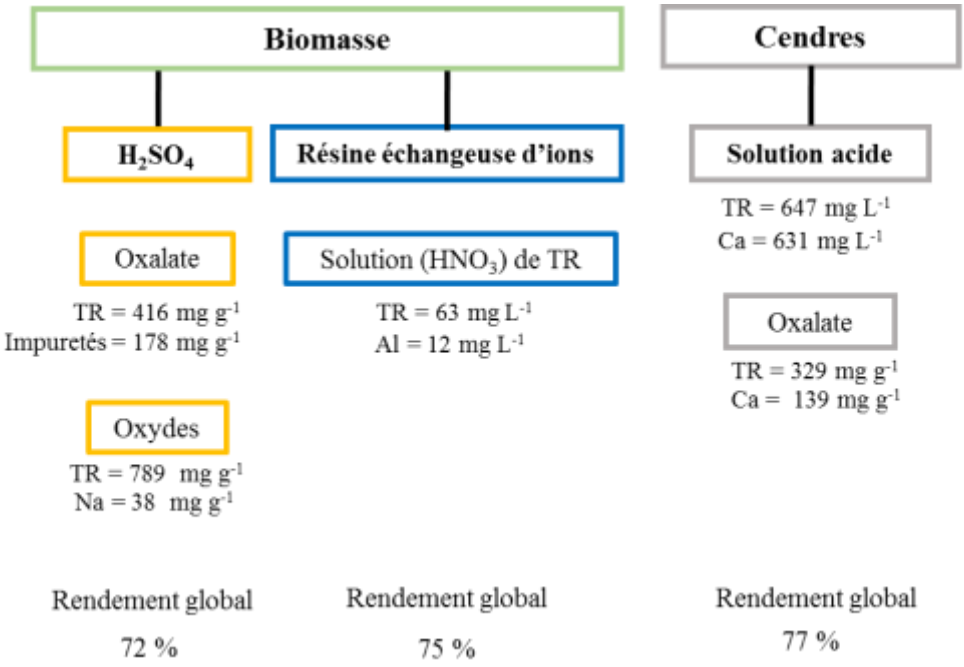


Figure 6.1 : Principaux résultats obtenus par chaque prodédé d'extraction développé

En ce qui concerne l'extraction intensifiée par une résine échangeuse d'ions cationique, le procédé permet d'obtenir une solution de mélange de TR. La concentration obtenue en TR au cours des expériences réalisées est faible. Une optimisation des conditions opératoires est requise pour augmenter cette concentration. L'aluminium est présent également en quantité importante, ce qui affecte la pureté du produit. Si ce procédé est mis en œuvre en réitération, ceci permettra de concentrer la solution finale en TR mais aussi en aluminium. Une séparation de l'aluminium sera ainsi requise.

L‘avantage de l‘extraction à partir des cendres est lié à l‘obtention d‘une concentration de TR très importante en solution. Ceci est notamment dû au fait que la teneur en TR dans les cendres est 6 fois plus grande que dans la biomasse sèche. L‘impureté en calcium reste cependant un problème qui nécessite des études ultérieures concernant des procédés séparatifs afin d‘obtenir un produit de haute pureté. Il semble d‘ailleurs opportun de l‘éliminer en phase aqueuse et de ne pas effectuer la précipitation sous forme oxalate.

Perspectives

En faisant une combinaison entre le procédé qui repose sur l‘utilisation des cendres avec celui qui met en œuvre la résine, une quatrième voie de récupération peut être proposée.

La dissolution du résidu des cendres contenant les TR en solution acide peut être effectuée en présence de la résine dans le milieu. Ceci permettra de fixer une quantité très importante de TR sur la résine et d‘appliquer ensuite les étapes d‘élution requises pour séparer les TR des autres éléments. Dans cette solution, Ca est l‘impureté majeure. Comme cela a été mis en évidence dans le chapitre 4, le calcium étant divalent, il peut être élué lors d‘une étape de lavage avant l‘élution des TR. Une telle étape de lavage n‘est certes pas possible pour l‘Al mais ce dernier est dans ce cas déjà éliminé en majorité par l‘étape de lixiviation alcaline effectuée au préalable.

Il important de noter que, pour pouvoir réaliser ce procédé, la dissolution du résidu des cendres doit être effectuée avec une solution d‘acide nitrique à 0,5 M, pour pouvoir effectuer ensuite les étapes d‘élution séquentielles avec les concentrations et les volumes requis (cf. chapitre 4).

Par ailleurs, pour chaque procédé étudié, des optimisations doivent être réalisées afin de permettre une économie en produits utilisés (volume et concentration des solutions, masse de produits, surtout l‘acide oxalique qui est le produit le plus cher parmi les agents utilisés) mais aussi une économie d‘énergie en optimisant le temps d‘agitation et de chauffage (en cas de besoin de températures élevées). Une fois les procédés optimisés, une évaluation technico-économique est nécessaire en prenant en compte les facteurs directs et indirects requis pour évaluer de façon relativement juste le coût de l‘opération afin de choisir celui qui serait le plus rentable.

Suite à l'obtention d'un mélange de TR, la séparation de ces dernières entre elles peut également s'avérer être une piste qui permet de valoriser chaque élément, en considérant la grande différence de prix allant de 2281 € t^{-1} des oxydes de cérium jusqu'à 74636 € t^{-1} pour les oxydes de praséodyme (tableau 6.1). D'après Qiu *et al*, il est possible de récolter 12 à 15 tonnes de biomasse sèche par hectare, contenant 0,2 % de terres rares, ce qui donne entre 240 et 300 kg de terres rares par hectare (informations non publiées).

Tableau 6.1 : Prix actuel des oxydes de TR (€ t^{-1}) [223]

TR (Oxyde)	**La ≥ 99,5 %**	**Ce ≥ 99,5 %**	**Pr ≥ 99,5 %**	**Nd ≥ 99,5 %**	**Gd ≥ 99,5 %**	**Y ≥ 99,99 %**	**Sm ≥ 99,95 %**	**Mischmetal (65 % Ce et 35 % La)**
€ t^{-1}	3185	2281	74636	59399	18710	4304	13343	5165

D'autre part, l'hyperaccumulation de l'aluminium dans *D. dichotoma* a été mise en évidence. Cet élément possède également une valeur économique de 1980 € t^{-1} et fait partie des métaux critiques. Le procédé d'extraction des TR à partir des cendres génère une solution basique très riche en Al (291 mg L^{-1}) qui peut également être valorisable.

Comme perspectives à long terme, il serait très important d'effectuer une analyse de cycle de vie sur la totalité du projet de l'agromine des TR, depuis le traitement des sols et la culture des plantes jusqu'à l'obtention du produit final de TR.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Z. Hu, H. Richter, G. Sparovek, et E. Schnug, « Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review », J. Plant Nutr., vol. 27, n° 1, p. 183–220, 2004.

[2] M. Humphries, « Rare earth elements: The global supply chain », 7–5700, 2012.

[3] J. Zhang, B. Zhao, et B. Schreiner, Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer, 2016.

[4] R. L. Chaney et al., « Phytoremediation of soil metals », Curr. Opin. Biotechnol., vol. 8, n° 3, p. 279–284, 1997.

[5] H. Ali, E. Khan, et M. A. Sajad, « Phytoremediation of heavy metals—Concepts and applications », Chemosphere, vol. 91, n° 7, p. 869–881, 2013.

[6] S. Greipsson, « Phytoremediation », Nat. Educ. Knowl., vol. 3, n° 10, p. 7, 2011.

[7] A. Van der Ent, G. Echevarria, A. J. M. Baker, et J. L. Morel, Éd., Agromining: Farming for Metals, 1re éd. Cham: Springer International Publishing, 2018.

[8] A. Bani, G. Echevarria, D. Pavlova, S. Shallari, J. L. Morel, et S. Sulçe, « Element Case Studies: Nickel », in Agromining: Farming for Metals, 1re éd. Cham: Springer International Publishing, p. 221–232, 2018.

[9] R. Barbaroux, E. Plasari, G. Mercier, M. O. Simonnot, J. L. Morel, et J. F. Blais, « A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale* », Sci. Total Environ., vol. 423, p. 111–119, 2012.

[10] T. Liang, K. Li, et L. Wang, « State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China », Environ. Monit. Assess., vol. 186, n° 3, p. 1499–1513, 2014.

[11] F. Hong, Z. Wei, Y. Tao, S. Wan, Y. Yang, X. Cao, G. Zhao « Distribution of rare earth elements and structure characterization of chlorophyll-lanthanum in a natural plant fern *Dicranopteris dichotoma* », Acta Bot. Sin., vol. 41, n° 8, p. 851–854, 1998.

[12] A. Leveque et P. Maestro, Terres rares, J6630 v1, Ed. Techniques Ingénieur , 2005.

[13] K. A. Gschneidner Jr et A. H. Daane, « Physical metallurgy », Handb. Phys. Chem. Rare Earths, vol. 11, p. 409–484, 1988.

[14] P. Henderson, Rare earth element geochemistry, vol. 2. Elsevier, p. 510, 2013.

[15] N. Krishnamurthy et C. K. Gupta, Extractive metallurgy of rare earths. CRC press, 2015.

[16] S. A. Wood, « The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium: 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters », Chem. Geol., vol. 82, p. 159–186, 1990.

[17] L. S. Bingler et R. H. Byrne, « Phosphate complexation of gadolinium (III) in aqueous solution », Polyhedron., vol. 8, n° 10, p. 1315–1320, 1989.

[18] G. R. Choppin, « Soluble rare earth and actinide species in seawater », Mar. Chem., vol. 28, n° 1-3, p. 19–26, 1989.

[19] G. R. Choppin, « Speciation of trivalent f elements in natural waters », J. Common Met., vol. 126, p. 307–313, 1986.

[20] S. W. Mayer et S. D. Schwartz, « The Association of Cerous Ion with Sulfite, Phosphate and Pyrophosphate Ions », J. Am. Chem. Soc., vol. 72, n° 11, p. 5106–5110, 1950.

[21] F. H. Spedding et S. Jaffe, « Conductances, solubilities and ionization constants of some rare earth sulfates in aqueous solutions at 25 C», J. Am. Chem. Soc., vol. 76, n° 3, p. 882–884, 1954.

[22] E. J. Wheelwright, F. H. Spedding, et G. Schwarzenbach, « The stability of the rare earth complexes with ethylenediaminetetraacetic acid », J. Am. Chem. Soc., vol. 75, n° 17, p. 4196–4201, 1953.

[23] T. Moeller et R. Ferrus, « Observations on the rare earths—LXXIII the heat and entropy of formation of the 1: 1 chelates of N-hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid with the tripositive cations », J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 20, n° 3-4, p. 261–273, 1961.

[24] S. A. Wood, « The aqueous geochemistry of the rare-earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management », Eng. Geol., vol. 34, n° 3-4, p. 229–259, 1993.

[25] J. E. Powell, « The separation of rare earths by ion exchange », Prog. Sci. Technol. Rare Earths, vol. 1, p. 62–84, 1964.

[26] T. Moeller, « The Chemistry of The Lanthanides », in Inorganic Chemistry, vol. 26, ACS Publications, p. 118, 1967.

[27] « Nicholas Curtis AM – Macquarie Australia Conference – 2012 - Recherche Google ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.lynascorp.com/Shared Documents/Investors and media/Reporting Centre/Presentations/2012/Macquarie_Conference_Presentation_2_May_2012_1106188.pdf. [Consulté le: 25-juill-2016].

[28] J.-F. Labbé et G. Lefebvre, « Panorama mondial 2014 du marché des Terres Rares », 2015. [En ligne]. Disponible sur: www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Panoramas_Metaux_Strateg/rp-65330-fr_labbe-fin al_160119.pdf. [Consulté le: 27-juill-2016].

[29] K. R. Long, B. S. Van Gosen, N. K. Foley, et D. Cordier, « The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective », in Non-Renewable Resource Issues, Springer, p. 131–155, 2012.

[30] C. K. Gupta et N. Krishnamurthy, « Extractive metallurgy of rare earths », Int. Mater. Rev., vol. 37, 2013.

[31] P. Möller, P. Cerny, et F. Saupé, Lanthanides, Tantalum and Niobium: Proceedings of a workshop in Berlin, 1986, vol. 7. Springer Science & Business Media, 2013.

[32] G. Özbayoğlu et M. Ü. Atalay, « Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator », J. Alloys Compd., vol. 303, p. 520–523, 2000.

[33] C. Wu, « Bayan Obo Controversy: Carbonatites versus Iron Oxide-Cu-Au-(REE-U) », Resour. Geol., vol. 58, n° 4, p. 348–354, 2008.

[34] X. Yang, J. V. Satur, K. Sanematsu, J. Laukkanen, et T. Saastamoinen, « Beneficiation studies of a complex REE ore », Miner. Eng., vol. 71, p. 55–64, 2015.

[35] C. M. Gneuncctolt, « A uranium and thorium rich monazite from a south alpine pegmatite at Piona, Italy », Am. Mineral., vol. 63, p. 757–761, 1978.

[36] C. J. Ferron, S. M. Bulatovic, et R. S. Salter, « Beneficiation of rare earth oxide minerals », in Materials Science Forum, vol. 70, p. 251–270, 1991.

[37] R. Houot, « Beneficiation of phosphatic ores through flotation: review of industrial applications and potential developments », Int. J. Miner. Process., vol. 9, n° 4, p. 353–384, 1982.

[38] A. Jordens, Y. P. Cheng, et K. E. Waters, « A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals », Miner. Eng., vol. 41, p. 97–114, 2013.

[39] T. Uda, K. T. Jacob, et M. Hirasawa, « Technique for enhanced rare earth separation », Science, vol. 289, n° 5488, p. 2326–2329, 2000.

[40] K. Binnemans, P. T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Waltone, M. Buchert, « Recycling of rare earths: a critical review », J. Clean. Prod., vol. 51, p. 1–22, 2013.

[41] K. Larsson, C. Ekberg, et A. Ødegaard-Jensen, « Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste: Part II: mixer–settler experiments », Hydrometallurgy, vol. 133, p. 168–175, 2013.

[42] J. H. Rademaker, R. Kleijn, et 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., vol. 47, n° 18, p. 10129–10136, 2013.

[43] M. T. Ochsenkühn-Petropoulou, K. S. Hatzilyberis, L. N. Mendrinos, et C. E. Salmas, « Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud », Ind. Eng. Chem. Res., vol. 41, n° 23, p. 5794–5801, 2002.

[44] Q. Tan, J. Li, et X. Zeng, « Rare earth elements recovery from waste fluorescent lamps: A review », Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 45, n° 7, p. 749–776, 2015.

[45] C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergorić, C. Ekberg, et T. Retegan, « Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations », Hydrometallurgy, vol. 156, p. 239–258, 2015.

[46] J. Cui et E. Forssberg, « Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review », J. Hazard. Mater., vol. 99, n° 3, p. 243–263, 2003.

[47] J. Zhang et C. Edwards, « Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates », Can. Metall. Q., vol. 52, n° 3, p. 243-248, 2013.

[48] N. Fatherly, M. O'Neill, et A. Glemza, « Formerly Used Sites Remedial Action Program (FUSRAP) WR Grace Feasibility Study (FS) Alternative Development Process Challenges And Successes », in Waste Management Conference, Phoenix, Arizona, p. 24–28, 2008.

[49] S. Peelman, Z. H. Sun, J. Sietsma, et Y. Yang, « Leaching of rare earth elements: review of past and present technologies », in Rare Earths Industry, Elsevier, p. 319–334, 2015.

[50] X. Bian, S. H. Yin, F. Y. Zhang, W. Y. Wu, et G. F. Tu, « Study on leaching process of activation bastnaesite by HCl solution », in Advanced Materials Research, vol. 233, p. 1406–1410, 2011.

[51] 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, vol. 161, p. 77–101, 2016.

[52] H. Xiaowei, L. Hongwei, W. Caifeng, W. Guozhen, X. Xiangxin, et Z. Guocheng, « Development status and research progress in rare earth industry in China », Chin. J. Rare Met., vol. 31, n° 3, p. 279–288, 2007.

[53] J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et F. E. Pinkerton, « High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets », Appl. Phys. Lett., vol. 44, n° 1, p. 148–149, 1984.

[54] O. Gutfleisch, M. A. Willard, E. Brück, C. H. Chen, S. G. Sankar, et J. P. Liu, « Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient », Adv. Mater., vol. 23, n° 7, p. 821–842, 2011.

[55] A. Fernandes, J. C. Afonso, et 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, vol. 133, p. 37–43, 2013.

[56] T. W. Ellis, F. A. Schmidt, et L. L. Jones, « Methods and opportunities in the recycling of rare earth based materials », Ames Lab., IA (United States), 1994.

[57] 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.

[58] K. Koyama, A. Kitajima, et M. Tanaka, « Selective leaching of rare-earth elements from an Nd-Fe-B magnet », Kidorui, vol. 54, p. 36–37, 2009.

[59] T. Itakura, R. Sasai, et H. Itoh, « Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment », J. Alloys Compd., vol. 408, p. 1382–1385, 2006.

[60] M. Itoh, K. Miura, et K. Machida, « Novel rare earth recovery process on Nd–Fe–B magnet scrap by selective chlorination using NH_4Cl », J. Alloys Compd., vol. 477, n° 1, p. 484–487, 2009.

[61] T. Kanamori, M. Matsuda, et M. Miyake, « Recovery of rare metal compounds from nickel–metal hydride battery waste and their application to CH_4 dry reforming catalyst », J. Hazard. Mater., vol. 169, n° 1, p. 240–245, 2009.

[62] N. Tzanetakis et K. Scott, « Recycling of nickel–metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals », J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 79, n° 9, p. 919–926, 2004.

[63] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, et M. R. Montereali, « Rare earths recovery from NiMH spent batteries », Hydrometallurgy, vol. 66, n° 1, p. 135–139, 2002.

[64] 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, vol. 100, n° 1-2, p. 41–46, 2009.

[65] W. D. Jamrack, « Rare earth extraction by chemical engineering techniques », 1963.

[66] M. Kumar, « Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements. A review », Analyst, vol. 119, n° 9, p. 2013–2024, 1994.

[67] B. R. Reddy, B. N. Kumar, et S. Radhika, « Solid-Liquid Extraction of Terbium from Phosphoric Acid Medium using Bifunctional Phosphinic Acid Resin, Tulsion CH-96 », Solvent Extr. Ion Exch., vol. 27, n° 5-6, p. 695–711, 2009.

[68] A. Geist, W. Nitsch, et J.-I. Kim, « On the kinetics of rare-earth extraction into D_2EHPA », Chem. Eng. Sci., vol. 54, n° 12, p. 1903–1907, 1999.

[69] 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 diethylenetriaminepentaacetic acid in aqueous phase », Solvent Extr. Ion Exch., vol. 11, n° 3, p. 437–453, 1993.

[70] 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., vol. 11, n° 6, p. 893–902, 1995.

[71] L. N. Maharana et V. R. Nair, « Production of value added rare earths from monazite by solvent extraction », in Light Metals 2005 as held at the 134th TMS Annual Meeting, 2005, p. 1163–1166.

[72] L. Wang, Z. Long, X. Huang, Y. Yu, D. Cui, et G. Zhang, « Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid », Hydrometallurgy, vol. 101, n° 1, p. 41–47, 2010.

[73] W. Xianglan, L. I. Wei, et L. I. Deqian, « Extraction and stripping of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents », J. Rare Earths, vol. 29, n° 5, p. 413–415, 2011.

[74] N. Sui, K. Huang, C. Zhang, N. Wang, F. Wang, et 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., vol. 52, n° 17, p. 5997–6008, 2013.

[75] K. E. Laintz et E. Tachikawa, « Extraction of lanthanides from acidic solution using tributyl phosphate modified supercritical carbon dioxide », Anal. Chem., vol. 66, n° 13, p. 2190–2193, 1994.

[76] T. Shigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, et 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 Benzoyltrifluoroacetonate Adducts with n-Hexyl Alcohol, TBP and TOPO », Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 40, n° 12, p. 2807–2812, 1967.

[77] R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, et I. Yamamoto, « Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps », J. Supercrit. Fluids, vol. 33, n° 3, p. 235–241, 2005.

[78] J. C. Amaral et C. A. Morais, « Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction », Miner. Eng., vol. 23, n° 6, p. 498–503, 2010.

[79] J. S. Preston, « The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid byproduct. Part 4. The preparation of magnet-grade neodymium oxide from the light rare earth fraction », Hydrometallurgy, vol. 42, n° 2, p. 151–167, 1996.

[80] X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, et D. Li, « The solid–liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impreganated resin coupled with complexing method », Sep. Purif. Technol., vol. 63, n° 1, p. 61–68, 2008.

[81] G. Cote, « Hydrometallurgy of strategic metals », Solvent Extr. Ion Exch., vol. 18, n° 4, p. 703–727, 2000.

[82] M. J. Hudson, « An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy », Hydrometallurgy, vol. 9, n° 2, p. 149–168, 1982.

[83] N. V. Thakur, « Separation of rare earths by solvent extraction », Miner. Process. Extr. Metullargy Rev., vol. 21, n° 1-5, p. 277–306, 2000.

[84] N. V. Thakur, D. V. Jayawant, N. S. Iyer, et K. S. Koppiker, « Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC 88A », Hydrometallurgy, vol. 34, n° 1, p. 99–108, 1993.

[85] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, et 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., vol. 254, p. 79–88, 2013.

[86] F. Xie, T. A. Zhang, D. Dreisinger, et F. Doyle, « A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions », Miner. Eng., vol. 56, p. 10–28, 2014.

[87] A. M. A. Padayachee, M. W. Johns, et B. R. Green, « The use of ion exchange resins to recover rare earths from apatite gypsum residue », Spec. Publ.-R. Soc. Chem., vol. 182, p. 380–387, 1996.

[88] 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., vol. 160, n° 1, p. 138–144, 2010.

[89] 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, n° 1, p. 99–104, 2001.

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

[91] 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, vol. 30, n° 12, p. 1270–1275, 2012.

[92] 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 azacrown ether », React. Funct. Polym., vol. 70, n° 9, p. 692–698, 2010.

[93] V. Innocenzi et 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, vol. 211, p. 184–191, 2012.

[94] S. J. Kim, W. K. Han, S. G. Kang, M. S. Han, et Y. H. Cheong, « Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation », in Solid State Phenomena, vol. 135, p. 23–26, 2008.

[95] M. Kul, Y. Topkaya, et I. Karakaya, « Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite », Hydrometallurgy, vol. 93, n° 3, p. 129–135, 2008.

[96] A. Yörükoğlu, A. Obut, et I. Girgin, « Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite », Hydrometallurgy, vol. 68, n° 1, p. 195–202, 2003.

[97] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T. M. Suzuki, et K. Inoue, « Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries », Hydrometallurgy, vol. 50, n° 1, p. 61–75, 1998.

[98] T. Vander Hoogerstraete, B. Blanpain, T. Van Gerven, et K. Binnemans, « From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: a recycling process consuming only oxalic acid », RSC Adv., vol. 4, n° 109, p. 64099–64111, 2014.

[99] A. Aziz et S. J. Lyle, « Complexes of lanthanum and actinium with fluoride, oxalate and sulphate in aqueous solutions », J. Inorg. Nucl. Chem., vol. 32, n° 6, p. 1925–1932, 1970.

[100] Z. Liu et H. Li, « Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—a review », Hydrometallurgy, vol. 155, p. 29–43, 2015.

[101] V. A. Derevyankin, T. P. Porotnikova, E. K. Kocherova, I. V. Yumasheva, et V. E. Moiseev, « Behaviour of scandium and lanthanum in the production of alumina from bauxite », Izv. Vysshikh Uchebnykh Zaved. Tsvetnaya Metall., p. 86–89, 1981.

[102] 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. for Studies of Bauxites, Oxides, Hydroxides of Aluminum (ICSOBA), vol. 3, p. 383-393, 1971.

[103] O. Petrakova, G. Klimentenok, A. Panov, et S. Gorbachev, « Application of modern methods for red mud processing to produce rare earth elements », in Proceedings of the 1st European Rare Earth Resources Conference (ERES 2014), Milos (Greece), 4-7 September, 2014, p. 221-229.

[104] W. Wang, Y. Pranolo, et C. Y. Cheng, « Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review », Hydrometallurgy, vol. 108, n° 1, p. 100–108, 2011.

[105] G. D. Fulford, G. Lever, et T. Sato, « Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud », juill-1991.

[106] M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, K. M. Ochsenkühn, et G. Parissakis, « Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching », Anal. Chim. Acta, vol. 319, n° 1-2, p. 249–254, 1996.

[107] F. Grosse, « Is recycling ―part of the solution"? The role of recycling in an expanding society and a world of finite resources », SAPI EN Surv. Perspect. Integrating Environ. Soc., n° 3.1, 2010.

[108] Y. Teng, S. Ni, P. Jiao, J. Deng, C. Zhang, et J. Wang, « Eco-environmental geochemistry of heavy metal pollution in Dexing mining area », Chin. J. Geochem., vol. 23, n° 4, p. 351–357, 2004.

[109] K. A. Natarajan, S. Subramanian, et J.-J. Braun, « Environmental impact of metal mining—biotechnological aspects of water pollution and remediation—an Indian experience », J. Geochem. Explor., vol. 88, n° 1-3, p. 45–48, 2006.

[110] J. Mesjasz-Przybylowicz, M. Nakonieczny, P. Migula, M. Augustyniak, M. Tarnawska, W-U. Reimold, C. Koeberl, W. Przybyłowicz et Elzbieta Głowacka, « Uptake of cadmium, lead nickel and zinc from soil and water solutions by the nickel hyperaccumulator Berkheya coddii », Acta Biol Cracov Bot, vol. 46, p. 75–85, 2004.

[111] M. Cheraghi, B. Lorestani, N. Khorasani, N. Yousefi, et M. Karami, « Findings on the phytoextraction and phytostabilization of soils contaminated with heavy metals », Biol. Trace Elem. Res., vol. 144, n° 1-3, p. 1133–1141, 2011.

[112] J. Vangronsveld, R. Herzig, N. Weyens, J. Boulet, K. Adriaensen, A. Ruttens, T. Thewys, A. Vassilev, E. Meers, E. Nehnevajova, D. Van Der Lelie, M. Menc, « Phytoremediation of contaminated soils and groundwater: lessons from the field », Environ. Sci. Pollut. Res., vol. 16, n° 7, p. 765–794, 2009.

[113] P. K. Padmavathiamma et L. Y. Li, « Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants », Water. Air. Soil Pollut., vol. 184, n° 1-4, p. 105–126, 2007.

[114] S. R. Vishnoi et P. N. Srivastava, « Phytoremediation–green for environmental clean », in Proceedings of Taal2007: the 12th World lake conference, vol. 1016, p. 1021, 2008.

[115] R. R. Brooks, J. Lee, R. D. Reeves, et T. Jaffré, « Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants », J. Geochem. Explor., vol. 7, p. 49–57, 1977.

[116] A. J. Baker, S. P. McGrath, R. D. Reeves, J. A. C. Smith, N. Terry, et G. Bañuelos, « A review of the ecology and physiology of a biological resource for phytoremediation of metal-polluted soils », Phytoremediation Contam. Soil Water Met. Hyperaccumulator Plants, p. 85–107, 2000.

[117] V. Sheoran, A. Sheoran, et P. Poonia, « Role of Hyperaccumulators in Phytoextraction of Metals From Contaminated Mining Sites: A Review », Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., vol. 41, n° 2, p. 168-214, 2011.

[118] Z. Wei, M. Yin, X. Zhang, F. Hong, B. Li, Y. Tao, G. Zhao et C. Yan, « Rare earth elements in naturally grown fern Dicranopteris linearis in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China) », Environ. Pollut., vol. 114, n° 3, p. 345-355, 2001.

[119] R. R. Brooks, « Copper and cobalt uptake by Haumaniastrum species », Plant Soil, vol. 48, n° 2, p. 541–544, 1977.

[120] Anne Tremel-Schaub et Isabelle Feix, « Contamination des sols Transferts des sols vers les plantes ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.phytoremediation.be/wp-content/uploads/2014/02/Tremel-Schaub-et-Isabelle-Feix-2005-Contamination-des-sols-transfers-des-sols-vers-les-plantes-EDP-SciencesADEME.pdf. [Consulté le: 04-juill-2016].

[121] A. van der Ent, A. J. Baker, R. D. Reeves, A. J. Pollard, et H. Schat, « Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction », Plant Soil, vol. 362, n° 1-2, p. 319–334, 2013.

[122] M. R. Broadley, P. J. White, J. P. Hammond, I. Zelko, et A. Lux, « Zinc in plants », New Phytol., vol. 173, n° 4, p. 677–702, 2007.

[123] A. J. M. Baker et R. Brooks, « Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry. », Biorecovery, vol. 1, n° 2, p. 81–126, 1989.

[124] A. J. M. Baker, S. P. McGrath, C. M. D. Sidoli, et R. D. Reeves, « The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants », Resour. Conserv. Recycl., vol. 11, n° 1-4, p. 41–49, 1994.

[125] E. M. Chenery, « Aluminium in the plant world », Kew Bull., p. 463–473, 1949.

[126] E. Olivares, E. Pena, E. Marcano, J. Mostacero, G. Aguiar, Malfy Benitez, E. Rengifo, « Aluminum accumulation and its relationship with mineral plant nutrients in 12 pteridophytes from Venezuela », Environ. Exp. Bot., vol. 65, n° 1, p. 132–141, 2009.

[127] K. C. Chau et W. K. Lo, « The Pinus scrub community as an indicator of soils in Hong Kong », Plant Soil, vol. 56, n° 2, p. 243–254, 1980.

[128] U. Krämer, « Metal hyperaccumulation in plants », Annu. Rev. Plant Biol., vol. 61, p. 517–534, 2010.

[129] N. Verbruggen, C. Hermans, et H. Schat, « Molecular mechanisms of metal hyperaccumulation in plants », New Phytol., vol. 181, n° 4, p. 759–776, 2009.

[130] R. D. Reeves, A. J. M. Baker, A. Borhidi, et R. Berazain, « Nickel hyperaccumulation in the serpentine flora of Cuba », Ann. Bot., vol. 83, n° 1, p. 29–38, 1999.

[131] A. Bani, G. Echevarria, S. Sulçe, et J. L. Morel, « Improving the agronomy of Alyssum murale for extensive phytomining: a five-year field study », Int. J. Phytoremediation, vol. 17, n° 2, p. 117–127, 2015.

[132] R. L. Chaney, J. S. Angle, C. L. Broadhurst, C. A. Peters, R. V. Tappero, et D. L. Sparks, « Improved understanding of hyperaccumulation yields commercial phytoextraction and phytomining technologies », J. Environ. Qual., vol. 36, n° 5, p. 1429–1443, 2007.

[133] T. Jaffré et M. Schmid, « Accumulation du nickel par une Rubiacée de Nouvelle-Calédonie, Psychotria douarrei (G. Beauvisage) Däniker », Comptes Rendus Académie Sci. Sér. Sci. Nat., vol. 278, n° 13, p. 1727–1730, 1974.

[134] P. N. Nkrumah et al., « Current status and challenges in developing nickel phytomining: an agronomic perspective », Plant Soil, vol. 406, n° 1-2, p. 55–69, 2016.

[135] R. R. Brooks, M. F. Chambers, L. J. Nicks, et B. H. Robinson, « Phytomining », Trends Plant Sci., vol. 3, n° 9, p. 359–362, 1998.

[136] R. D. Reeves, R. R. Brooks, et J. R. Press, « Nickel accumulation by species of Peltaria Jacq.(Cruciferae) », Taxon, p. 629–633, 1980.

[137] R. D. Reeves, R. R. Brooks, et T. R. Dudley, « Uptake of nickel by species of Alyssum, Bornmuellera, and other genera of old world tribus Alysseae », Taxon, p. 184–192, 1983.

[138] R. D. Reeves, A. J. M. Baker, A. Bgrhidi, et R. Berazain, « Nickel-accumulating plants from the ancient serpentine soils of Cuba », New Phytol., vol. 133, n° 2, p. 217–224, 1996.

[139] A. J. M. Baker, J. Proctor, M. M. J. Van Balgooy, et R. D. Reeves, « Hyperaccumulation of nickel by the flora of the ultramafics of Palawan, Republic of the Philippines », Veg. Ultramafic Serpentine Soils‘Eds AJM Bak. J Proctor RD Reeves Pp, p. 291–304, 1992.

[140] A. van der Ent, P. Erskine, et S. Sumail, « Ecology of nickel hyperaccumulator plants from ultramafic soils in Sabah (Malaysia) », Chemoecology, vol. 25, n° 5, p. 243–259, 2015.

[141] R. R. Brooks et E. D. Wither, « Nickel accumulation by Rinorea bengalensis (Wall.) O.K. », J. Geochem. Explor., vol. 7, p. 295–300, 1977.

[142] M. Jopony, F. Tongkul, et K. Kuhn, « Heavy metal hyperaccumulating plants in Malaysia and its potential applications », New Perspect. Sustain. Manag. Differ. Woods Schriftenreihe SRH Hochsch. Heidelb. Verl. Berl. GmbH, p. 129–142, 2011.

[143] D. R. Morrey, K. Balkwill, et M. J. Balkwill, « Studies on serpentine flora: Preliminary analyses of soils and vegetation associated with serpentinite rock formations in the south-eastern Transvaal », South Afr. J. Bot., vol. 55, n° 2, p. 171–177, 1989.

[144] H. Wild, « Indigenous plants and chromium in Rhodesia », Kirkia, p. 233–241, 1974.

[145] E. Diatloff, C. J. Asher, et F. W. Smith, « Effects of Rare Earth Elements (REE) on the Growth and Mineral Nutrition of Plants », in Proceeding of the Rare Earths in Agriculture Seminar, 1995, p. 11–24.

[146] Z. Zhang, Y. Wang, F. Li, H. Xiao, et Z. Chai, « Distribution characteristics of rare earth elements in plants from a rare earth ore area », J. Radioanal. Nucl. Chem., vol. 252, n° 3, p. 461-465, 2002.

[147] W. O. Robinson, « The occurence of rare earths in plants and soils », Soil Sci., vol. 56, n° 1, p. 1–6, 1943.

[148] W. A. Thomas, « Accumulation of rare earths and circulation of cerium by mockernut hickory trees », Can. J. Bot., vol. 53, n° 12, p. 1159–1165, 1975.

[149] X. Haiqing, Z. Zhiyong, L. Fuliang, et C. Zhifang, « Study on contents and distribution characteristics of REE in fern by NAA », Nucl. Tech., vol. 26, n° 6, p. 420–424, 2003.

[150] G. Tyler, « Rare earth elements in soil and plant systems - A review », Plant Soil, vol. 267, n° 1-2, p. 191-206, 2004.

[151] Q.F. Li, Z.W. Mao, Y.X. Zhu, D.W. Huo, H.Z. Zhao, X.L. Yin, « Studies on the concentration and distribution of REEs in Dicranopteris dichotoma », Chin. Rare Earths, vol. 13, p. 16–19, 1992.

[152] H. Marschner, Marschner‘s mineral nutrition of higher plants, 3e éd. Petra Marschner, p. 672, 2012.

[153] M. Greger, « Metal availability and bioconcentration in plants », in Heavy metal stress in plants, Springer, p. 1–27, 1999.

[154] J. Wu, Z. Wei, H. Zhao, H. Li, et F. Hu, « The role of amino acids in the long-distance transport of La and Y in the xylem sap of tomato », Biol. Trace Elem. Res., vol. 129, n° 1-3, p. 239, 2009.

[155] X. Shan, H. Wang, S. Zhang, H. Zhou, Y. Zheng, H. Yu, B. Wen, « Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator *Dicranopteris dichotoma* », Plant Sci., vol. 165, n° 6, p. 1343–1353, 2003.

[156] U. Kramer, R. D. Smith, W. W. Wenzel, I. Raskin, et D. E. Salt, « The role of metal transport and tolerance in nickel hyperaccumulation by Thlaspi goesingense Halacsy », Plant Physiol., vol. 115, n° 4, p. 1641–1650, 1997.

[157] R. P. Tolrà, C. Poschenrieder, et J. Barceló, « Zinc hyperaccumulation in Thlaspi caerulescens. II. Influence on organic acids », J. Plant Nutr., vol. 19, n° 12, p. 1541–1550, 1996.

[158] X. Shan, J. Lian, et B. Wen, « Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements », Chemosphere, vol. 47, n° 7, p. 701–710, 2002.

[159] M. M. M. Michel, U. S. Yannick, N. N. François, M. M. Emmanuel, K. K. Prisca, M. Muyembe, I. Kampanyi et N. K. Luciens, « Évaluation des teneurs en éléments traces métalliques dans les légumes feuilles vendus dans les différents marchés de la zone minière de Lubumbashi », J. Appl. Biosci., vol. 66, p. 5106–5113, 2013.

[160] L. Yang, X. Wang, H. Sun, et H. Zhang, « The effect of EDTA on rare earth elements bioavailability in soil ecosystem », Chemosphere, vol. 38, n° 12, p. 2825-2833, 1999.

[161] T. Liang, S. Ding, W. Song, Z. Chong, C. Zhang, et H. Li, « A review of fractionations of rare earth elements in plants », J. Rare Earths, vol. 26, p. 7-15, 2008.

[162] A. Wyttenbach, V. Furrer, P. Schleppi, et L. Tobler, « Rare earth elements in soil and in soil-grown plants », Plant Soil, vol. 199, n° 2, p. 267–273, 1998.

[163] Z. Zhiyong, L. Fuliang, W. Yuqi, X. Haiqing, et C. Zhifang, « Fractionation of Rare Earth Elements in Plant-Soil System », J.-Chin. Rare Earth Soc.-Chin. Ed.-, vol. 20, n° 1, p. 94–98, 2002.

[164] S. M. Ding, T. Liang, C. S. Zhang, L. J. Wang, et Q. Sun, « Bioaccumulation of REEs in field wheat under soil dressing and foliage dressing with REE fertilizer », Pedosphere, vol. 16, n° 1, p. 82, 2006.

[165] W. Lijun, L. Tao, H. Aitang, D. Shiming, Z. Chaosheng, et Y. Xin, « Accumulation and Fractionation of Rare Earth Elements in Soil-Rice Systems », J. Rare Earths, vol. 23, n° 6, p. 747, 2005.

[166] T. Liang, S. M. Ding, C. S. Zhang, Z. L. Zhang, J. C. Yan, et H. T. Li, « Fractionation of rare earth elements in plants I. Fractionation patterns and their forming mechanisms in different organs of Triticum aestivum », 2005.

[167] T. Liang, S. M. Ding, C. S. Zhang, Z. L. Zhang, J. C. Yan, et H. T. Li, « Mechanisms of fractionations of rare earth elements (REEs) in plants I. Fractionation patterns and their mechanisms of REEs in different organs of wheat », J. Rare Earth, vol. 23, n° 2, p. 224, 2005.

[168] D. E. Salt, M. Blaylock, N. P. B. A. Kumar, V. Dushenkov, B. D. Ensley, I. Chet et I. Raskin, « Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants », Nat. Biotechnol., vol. 13, n° 5, p. 468, 1995.

[169] J. Rodrigues, V. Houzelot, F. Ferrari, G. Echevarria, B. Laubie, J. L. Morel, M. O. Simonnot et M. N. Pons, « Life cycle assessment of agromining chain highlights role of erosion control and bioenergy », J. Clean. Prod., vol. 139, p. 770–778, 2016.

[170] R. Barbaroux, G. Mercier, J. F. Blais, J. L. Morel, et M. O. Simonnot, « A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant Alyssum murale », Sep. Purif. Technol., vol. 83, p. 57–65, 2011.

[171] R. Barbaroux, N. Meunier, G. Mercier, V. Taillard, J. L. Morel , M. O. Simonnot et J. F. Blais, « Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyperaccumulator plant Alyssum murale », Hydrometallurgy, vol. 100, n° 1, p. 10–14, 2009.

[172] X. Zhang, V. Houzelot, A. Bani, J. L. Morel, G. Echevarria, et M.-O. Simonnot, « Selection and combustion of Ni-hyperaccumulators for the phytomining process », Int. J. Phytoremediation, vol. 16, n° 10, p. 1058–1072, 2014.

[173] T. Ye-Tao, D. Teng-Hao-Bo, W. Qi-Hang, W. Shi-Zhong, Q. Rong-Liang, W. Ze-Bin, G. Xiao-Fang, W. Qi-Tang, L. Mei, C. Tong-Bin, G. Echevarria, T. Sterckeman, M. O. Simonnot et J. L. M, « Designing cropping systems for metal-contaminated sites: a review », Pedosphere, vol. 22, n° 4, p. 470–488, 2012.

[174] B. H. Robinson, A. Chiarucci, R. R. Brooks, D. Petit, J. H. Kirkman, P. E. H. Gregg et V. De Dominicis, « The nickel hyperaccumulator plant Alyssum bertolonii as a potential agent for phytoremediation and phytomining of nickel », J. Geochem. Explor., vol. 59, n° 2, p. 75–86, 1997.

[175] Y.M. Li, R. Chaney, E. Brewer, R. Roseberg, J. Scott Angle, A. Baker, R. Reeves et J. Nelkin, « Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations », Plant Soil, vol. 249, n° 1, p. 107–115, 2003.

[176] V. Houzelot, B. Laubie, S. Pontvianne, et M.-O. Simonnot, « Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining », Chem. Eng. Res. Des., vol. 120, p. 26–33, 2017.

[177] G. Mercier, R. Barbaroux, E. Plasari, J.-F. Blais, M.-O. Simonnot, et J.-L. Morel, Procédé de production d‘un sel de sulfate double de nickel et d‘ammonium à partir de plantes hyperaccumulatrices. 2012.

[178] X. Zhang, B. Laubie, V. Houzelot, E. Plasari, G. Echevarria, et M.-O. Simonnot, « Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sustainability in a nickel phytomining process », Chem. Eng. Res. Des., vol. 106, p. 26–32, 2016.

[179] M. Guilpain, B. Laubie, X. Zhang, J. L. Morel, et M.-O. Simonnot, « Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plant by water leaching », Hydrometallurgy vol. 180, p.192–200, 2018.

[180] S. Alves, C. Nabais, M. de L. S. Gonçalves, et M. M. C. dos Santos, « Nickel speciation in the xylem sap of the hyperaccumulator *Alyssum serpyllifolium* ssp. l*usitanicum* growing on serpentine soils of northeast Portugal », J. Plant Physiol., vol. 168, n° 15, p. 1715–1722, 2011.

[181] T. Centofanti, Z. Sayers, M. I. Cabello-Conejo, P. Kidd, N. K. Nishizawa, Y. Kakei, A. P. Davis, R. C. Sicher, R. L. Chaney, « Xylem exudate composition and root-to-shoot nickel translocation in Alyssum species », Plant Soil, vol. 373, n° 1-2, p. 59–75, 2013.

[182] W. J. Kersten, R. R. Brooks, R. D. Reeves, et A. Jaffré, « Nature of nickel complexes in Psychotria douarrei and other nickel-accumulating plants », Phytochemistry, vol. 19, n° 9, p. 1963–1965, 1980.

[183] E. Montargès-Pelletier, V. Chardot, G. Echevarria, L. J. Michot, A. Bauer, et J.-L. Morel, « Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: an X-ray spectroscopic study », Phytochemistry, vol. 69, n° 8, p. 1695–1709, 2008.

[184] A. Van Der Ent, D. L. Callahan, B. N. Noller, J. Mesjasz-Przybylowicz, W. J. Przybylowicz, A. Barnabas et H. H. Harris, « Nickel biopathways in tropical nickel hyperaccumulating trees from Sabah (Malaysia) », Sci. Rep., vol. 7, n° 41861, 2017.

[185] « National Environmental Engineering Research Institute ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.neeri.res.in/division/analytical-inst-division/facilities/inductively-coupled-plasma-optical-emission. [Consulté le: 17-mai-2018].

[186] « Principe d'analyse granulometrique par diffraction laser ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.analyses-surface.com/Granulometrie-laser. [Consulté le: 17-mai-2018].

[187] M. Sahli, « Synthèse, élaboration et caractérisation des nanocomposites à base de magnésium pour le stockage solide d'hydrogène », PhD Thesis, Université des Frères Mentouri de Constantine (Algérie), 2015.

[188] « X Ray Crystallography ». [En ligne]. Disponible sur: http://260h.pbworks.com/w/page/30814223/X 20 Ray 20 Crystallography. [Consulté le: 17-mai-2018].

[189] « TOC-L TOC Analyzer : SHIMADZU (Shimadzu Corporation) ». [En ligne]. Disponible sur: https://www.shimadzu.com/an/toc/lab/toc-l4.html. [Consulté le: 17-mai-2018].

[190] L.-F. Wang, H.-B. Ji, K.-Z. Bai, L.-B. Li, et T.-Y. Kuang, « Photosynthetic characterization of the plant *Dicranopteris dichotoma* Bernh. in a rare earth elements mine », J. Integr. Plant Biol., vol. 47, n° 9, p. 1092–1100, 2005.

[191] X. Zhang, « Procédé hydrométallurgique pour la valorisation du nickel contenu dans les plantes hyperaccumulatrices », PhD Thesis, Université de Lorraine, 2014.

[192] H. F. Mayland, « Role of magnesium in plants », in Metal Ions in Biological Systems, vol. 26, Helmut Sigel et Astrid Sigel, 1983, p. 768.

[193] J. S. McHargue, « The role of manganese in plants », J. Am. Chem. Soc., vol. 44, n° 7, p. 1592–1598, 1922.

[194] D. M. Huber et N. S. Wilhelm, « The role of manganese in resistance to plant diseases », in Manganese in soils and plants, Springer, 1988, p. 155–173.

[195] M. K. Ashley, M. Grant, et A. Grabov, « Plant responses to potassium deficiencies: a role for potassium transport proteins », J. Exp. Bot., vol. 57, n° 2, p. 425–436, 2005.

[196] L. D. Talbott et E. Zeiger, « Central roles for potassium and sucrose in guard-cell osmoregulation », Plant Physiol., vol. 111, n° 4, p. 1051–1057, 1996.

[197] G. V. Subbarao, O. Ito, W. L. Berry, et R. M. Wheeler, « Sodium—a functional plant nutrient », Crit. Rev. Plant Sci., vol. 22, n° 5, p. 391–416, 2003.

[198] J.-F. Briat et S. Lobréaux, « Iron transport and storage in plants », Trends Plant Sci., vol. 2, n° 5, p. 187–193, 1997.

[199] N. Remer, « La silice : L'élément oublié en agriculture », Extrait du livre : Substanzen im Lebenszusammenhang der Landwirtschaft, titre original du chapitre : Kiesel - das vergessene Element.Traduction par : Aurélie Truffat, 1996.

[200] E. Epstein, « The anomaly of silicon in plant biology », Proc. Natl. Acad. Sci., vol. 91, n° 1, p. 11–17, 1994.

[201] A. R. Hind, S. K. Bhargava, et S. C. Grocott, « The surface chemistry of Bayer process solids: a review », Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., vol. 146, n° 1-3, p. 359–374, 1999.

[202] J. Vaughan, W. Hawker, J. Chen, et A. van der Ent, « The extractive metallurgy of agromined nickel », in Proceedings of the International Minerals Processing Congress (IPMC), Québec City, Canada, 2016, p. 11–15.

[203] J. Lee, R. D. Reeves, R. R. Brooks, et T. Jaffré, « The relation between nickel and citric acid in some nickel-accumulating plants », Phytochemistry, vol. 17, n° 6, p. 1033–1035, 1978.

[204] C. Turgut, M. K. Pepe, et T. J. Cutright, « The effect of EDTA and citric acid on phytoremediation of Cd, Cr, and Ni from soil using Helianthus annuus », Environ. Pollut., vol. 131, n° 1, p. 147–154, 2004.

[205] D.-Y. Chung, E.-H. Kim, E.-H. Lee, et J.-H. Yoo, « Solubility of rare earth oxalate in oxalic and nitric acid media », J. Ind. Eng. Chem., vol. 4, n° 4, p. 277–284, 1998.

[206] B. Finlayson, R. Roth, et L. DuBois, « Calcium Oxalate Solubility Studies », in Urinary calculi, Cifuentes Delatte L. ; Rapado A. ; Hodgkinson A., p. 1–7, 1973.

[207] A. E. Martell et R. M. Smith, Critical stability constants. Amino Acids, vol. 1. Springer, 1974.

[208] R. M. Smith et A. E. Martell, Critical stability constants: second supplement, vol. 6. Springer, 1989.

[209] R. Zauner et A. G. Jones, « Determination of nucleation, growth, agglomeration and disruption kinetics from experimental precipitation data: the calcium oxalate system », Chem. Eng. Sci., vol. 55, n° 19, p. 4219–4232, 2000.

[210] D. S. Zinin et N. N. Bushuev, « Production and physicochemical study of oxalate and oxide REE concentrates », Russ. J. Appl. Chem., vol. 87, n° 11, p. 1611–1618, 2014.

[211] R. Chi, G. Zhu, Z. Zhou, et Z. Xu, « A novel process for recovering rare earth from weathered black earth », Metall. Mater. Trans. B, vol. 31, n° 1, p. 191–196, 2000.

[212] A. T. Tar, T. Z. Myo, T. M. Hlaing, et B. B. M. Win, « Study on Processing of Rare Earth Oxide from Monazite, Mongmit Myitsone Region », Am. Sci. Res. J. Eng. Technol. Sci., vol. 27, n° 1, p. 43–51, 2017.

[213] F. Habashi, « The recovery of the lanthanides from phosphate rock », J. Chem. Technol. Biotechnol., vol. 35, n° 1, p. 5–14, 1985.

[214] D. S. Zinin et N. N. Bushuev, « Isolation of Rare-Earth Elements from Mixtures of Calcium and Lanthanide Oxalates », Russ. J. Inorg. Chem., vol. 63, n° 2, p. 251-255, 2018.

[215] J.-Y. Gal, J.-C. Bollinger, H. Tolosa, et N. Gache, « Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition », Talanta, vol. 43, n° 9, p. 1497–1509, 1996.

[216] G. M. Marion, « Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system », Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 65, n° 12, p. 1883–1896, 2001.

[217] D. Langmuir, « Stability of calcite based on aqueous solubility measurements », Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 32, n° 8, p. 835–851, 1968.

[218] R. M. Smith et A. E. Martell, Critical stability constants: inorganic complexes., vol. 4. Plenum Press: Springer-Verlag New York, 1976.

[219] E. J. Sherlock, R. W. Lawrence, et R. Poulin, « On the neutralization of acid rock drainage by carbonate and silicate minerals », Environ. Geol., vol. 25, n° 1, p. 43–54, 1995.

[220] V. Houzelot, B. Ranc, B. Laubie, et M.-O. Simonnot, « Agromining of hyperaccumulator biomass: Study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from Alyssum murale ashes by sulfuric acid », Chem. Eng. Res. Des., vol. 129, p. 1–11, 2018.

[221] T. A. Lasheen, M. N. El Hazek, et A. S. Helal, « Kinetics of reductive leaching of manganese oxide ore with molasses in nitric acid solution », Hydrometallurgy, vol. 98, n° 3-4, p. 314–317, 2009.

[222] W. G. Mook, « Chemistry of carbonic acid in water », Environ. Isot. Hydrol. Cycle—principles Appl., vol. 1, p. 143–166, 2001.

[223] « Mineralprices.com - The Global Source for Metals Pricing ». [En ligne]. Disponible sur: http://mineralprices.com/. [Consulté le: 24-août-2018].

Annexes

Annexe 1 : Pyrolyse de la biomasse

Le but de la pyrolyse est de prévenir la formation des oxydes de TR qui sont très peu solubles en milieu acide. Une masse de plante de lot 1 broyée de 10,0 g a été pyrolysée (en absence d'oxygène). La température attenue est 550˚C avec un débit de 10 ˚C/ min et un temps de repos de 45 min à cette température. 34,7 % de la masse initiale a été conservé, soit 3,5 g (figure 1).



Figure 1 : Charbon de la plante pyrolysée

La figure 2 compare la teneur en TR du biochar analysée par rapport à la teneur initiale de la plante

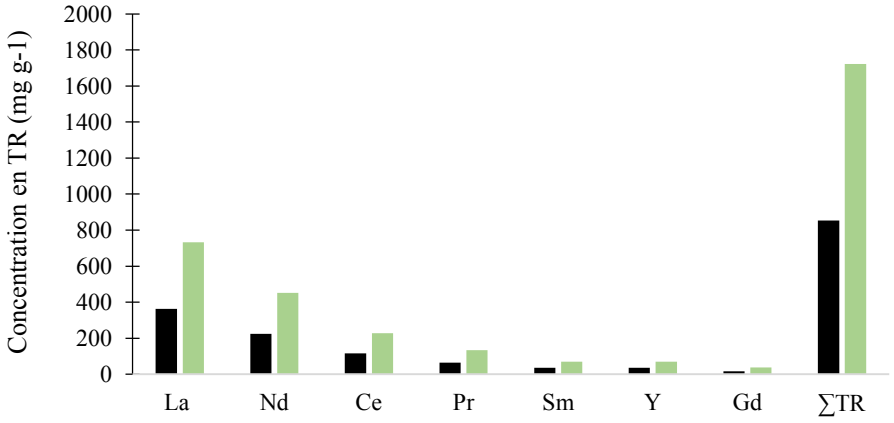


Figure 2 : Comparaison de la teneur du biochar en TR par rapport à la teneur initiale de la plante : Biochar ; Plante sèche

Les résultats montrent que seulement 50 % de TR en moyenne sont identifiés suite à la pyrolyse de la biomasse .Un résidu persiste suite à la digestion acide. Ceci montre que cette technique n'est pas le bon moyen pour extraire les TR, mais elle pourrait être un moyen pour récupérer les TR sous formes carbonées pour des usages spécifiques (catalyseurs).

Annexe 2 : Constantes de stabilité thermodynamique des différentes formes de complexation des TR ajoutées à la base de données principale de CHESS

$Oxalate_3(La)_2$ {
composition = 3 Oxalate[$^{2-}$], 2 La[$^{3+}$]
logK = 28.23(20)
{

$Oxalate(Ca)H_{20}(S)$ {
composition = 1 Oxalate[$^{2-}$], 1 Ca[$^{2+}$]
logK = 8.75(25)
}

$Oxalate(Ca)(H_{20})_3(S)$ {
composition = 1 Oxalate[$^{2-}$], 1 Ca[$^{2+}$]
logK = 8.32(25)
}

$Oxalate_3(Ce)_2$ {
composition = 3 Oxalate[2-], 2 Ce[3+]
logK = 29.33(25)
}

$Oxalate_3(Nd)_2$ {
composition = 3 Oxalate[$_{2-}$], 2 Nd[$_{3+}$]
logK = 31.11(25)
}

$Oxalate_3(Sm)_2$ {
composition = 3 Oxalate[$^{2-}$], 2 Sm[$^{3+}$]
logK = 28.06(25)
}

$Oxalate_3(Pr)_2$ {
composition = 3 Oxalate[$^{2-}$], 2 Pr[$^{3+}$]
logK = 25.79(25)
}

$Oxalate_3(Y)_2$ {
composition = 3 Oxalate[$^{2-}$], 2 Y[$^{3+}$]
logK = 26.19(25)
}

$Ce(OH)_3$ {
composition = -3 H[$^{+}$], 1 Ce[$^{3+}$], 3 H_2O
logK = -19.8852(25)
}

$Ce(OH)_3(am)$ {
composition = -3 H[$^{+}$], 1 Ce[$^{3+}$], 3 H_2O
logK = -21.1852(25)
}

$Ce2(CO_3)_3$:8 H_2O
composition = -3 H[$^{+}$], 2 Ce[$^{3+}$], 3 HCO_3[$^{-}$], 8 H_2O
logK = 4.1136(25)
}

EDTA[3-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 H[+]
logK = 10.948(25)
}

EDTA[2-] {
composition = 1 EDTA[4-], 2 H[+]
logK = 17.221(25)
}

EDTA[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 3 H[+]
logK = 20.341(25)
}
EDTA {
composition = 1 EDTA[4-], 4 H[+]
logK = 22.561(25)
}

EDTA[+] {
composition = 1 EDTA[4-], 5 H[+]
logK = 24.061(25)
}

EDTA(Ca)[2-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Ca[2+]
logK = 12.37(25)
}

EDTA(Ca)H[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Ca[2+], 1 H[+]
logK = 15.9(25)
}

EDTA(La)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 La[3+]
logK = 17.94(25)
}

EDTA(La)H {
composition = 1 EDTA[4-], 1 La[3+], 1 H[+]
logK = 20.4(25)
}

EDTA(Ce)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Ce[3+]
logK = 18.51(25)
}

EDTA(Ce)H {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Ce[3+], 1 H[+]
logK = 20.41(25)
}
EDTA(Pr)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Pr[3+]
logK = 18.88(25)
}

EDTA(Pr)H {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Pr[3+], 1 H[+]
logK = 20.68(25)
}

EDTA(Nd)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Nd[3+]
logK = 19.09(25)
}

EDTA(Nd)H {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Nd[3+], 1 H[+]
logK = 21.31(25)
}

EDTA(Y)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Y[3+]
logK = 20.66(25)
}

EDTA(Sm)[-] {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Sm[3+]
logK = 19.64(25)
}

EDTA(Sm)H {
composition = 1 EDTA[4-], 1 Sm[3+], 1 H[+]
logK = 21.34(25)
}

Oxalate[-] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 H[+]
logK = 4.266(25)
}
OxalicAcid {
composition = 1 Oxalate[2-], 2 H[+]
logK = 5.516(25)
}

Oxalate(La)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 La[3+]
logK = 6.00(25)
}

Oxalate(Ca) {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Ca[2+]
logK = 3.19(25)
}

Oxalate2(La)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 La[3+]
logK = 9.55(25)
}

Oxalate3(La)[3-] {
composition = 3 Oxalate[2-], 1 La[3+]
logK = 11.59(25)
}

Oxalate(Ce)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Ce[3+]
logK = 6.19(25)
}

Oxalate2(Ce)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 Ce[3+]
logK = 9.98(25)
}

Oxalate3(Ce)[3-] {
composition = 3 Oxalate[2-], 1 Ce[3+]
logK = 11.71(25)
}
Oxalate4(Ce)[5-] {
composition = 4 Oxalate[2-], 1 Ce[3+]
logK = 11.75(25)
}

Oxalate(Y)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Y[3+]
logK = 6.75(25)
}

Oxalate2(Y)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 Y[3+]
logK = 11.01(25)
}

Oxalate(Pr)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Pr[3+]
logK = 6.28(25)
}

Oxalate2(Pr)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 Pr[3+]
logK = 10.27(25)
}

Oxalate(Sm)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Sm[3+]
logK = 6.64(25)
}

Oxalate2(Sm)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 Sm[3+]
logK = 11.07(25)
}

Oxalate(Nd)[+] {
composition = 1 Oxalate[2-], 1 Nd[3+]
logK = 6.41(25)
}

Oxalate2(Nd)[-] {
composition = 2 Oxalate[2-], 1 Nd[3+]
logK = 10.51(25)
}

Annexe 3 : Article publié sur l'extraction des TR à partir de la biomasse par un procédé de lixiviation intensifié par échange d'ion

Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 130 (2018) 208–213

Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering & Processing: Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Recovery of rare earth elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process

Zeinab Chour[a], Baptiste Laubie[b], Jean Louis Morel[b], Yetao Tang[c], Rongliang Qiu[c], Marie-Odile Simonnot[a], Laurence Muhr[a,]

[a] Université de Lorraine, CNRS, Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, Nancy 54000, France
[b] Université de Lorraine, INRA, Laboratoire Sols et Environnement, Nancy 54000, France
[c] School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangdong Provincial Key Lab of Environmental Pollution Control and Remediation, 135 Xingang Xi Road, Guangzhou 510275, PR China

ARTICLE INFO

Keywords:
Ion exchange
Hyperaccumulator plant
Rare earth elements
Agromining
Dicranopteris dichotoma

ABSTRACT

An original process aiming at selectively extracting REEs from the hyperaccumulator plant Dicranopteris di-chotoma was developed. This process relies on an enhanced ion exchange leaching step carried out in 0.5 M nitric acid solution. Once ion exchange resin is transferred into a column, REEs purification is carried out by perco-lating successively three solutions through resin bed: two washing steps, with water and 0.75 M nitric acid to remove competing ions and one elution step using 3 M nitric acid. These operating conditions led to 81.4% REEs purity and 78% recovery.

1. Introduction

Rare earth elements (REEs) demand by new technologies is sharply increasing. They include the 15 elements of lanthanide group from lanthanum to lutetium, coupled with chemically similar yttrium and infrequently scandium. These elements are split into two subgroups, the light rare earth elements (LREEs) from lanthanum to europium and the heavy rare earth elements (HREEs), which include the rest of lantha-nide elements along with yttrium [1]. REE demand has increased over the past years, since they are essential elements for emerging technol-ogies as well as for technologies which are linked to the transition to a green economy (e.g. permanent magnets, lamp phosphors, rechargeable batteries etc.) [2]. Therefore, there is a real challenge to increase the supply of REEs.

Phytoextraction is a phytoremediation process consisting of the use of hyperaccumulator plants to extract the bioavailable fraction of trace elements from soils. It can be applied to decrease the toxicity of con-taminated soils and/or to extract trace elements from soils for their recovery. Agromining is the whole chain of agricultural and hydro-metallurgical processes aimed at recovering strategic elements from various substrates with accumulating plants [3–5]. It takes advantage of the ability of hyperaccumulator plants to extract elements and/or chemical compounds from soil by their roots and transfer them to their aerial parts (stems, leaves and flowers). Several families and species of hyperaccumulators have been identified for a series of elements (e.g. Cd, Ni, Pb, Se, Zn). The threshold of hyperaccumulation varies ac-cording to the target element.

Some plants, mainly ferns, are able to extract REEs at concentrations higher than 0.1% of dry biomass. Agromining could be used to extract REEs from small concentrated secondary resources, like tailings, sterile heaps or industrial wastes (e.g. phosphogypsum from phosphoric acid production or red mud from bauxite). The present work is carried out with Dicranopteris dichotoma, a natural fern growing in acidic soils in Southern China (Jiangxi province), and especially in tailings of former REE mines. This plant is known for its large accumulation capacity of REEs (up to 0.35%) and also for a high concentration of other metals especially aluminum [6].

The present work aims at extracting REEs from the biomass of D. dichotoma, and at separating them from other elements. To the best of our knowledge, it is the very first contribution on this topic. Literature is already available for the extraction of Ni from hyperaccumulator plants by hydrometallurgy [7]. Conventional extraction techniques from hyperaccumulator plants are mainly based on biomass incinera-tion, followed by chemical leaching and purification steps [7–12].

REEs extraction and separation has been mainly investigated from primary ores and secondary ores such as urban mines [13] or industrial process residues [14]. Many unit operations, including leaching and separation steps, are involved. For example, OchsenKühn-Petropolou et al. and É Ujaczki et al. described a leaching process for the recovery of Sc from red mud [15,16]. OchsenKühn-Petropolou et al. highlighted

Corresponding author.
E-mail address: laurence.muhr@univ-lorraine.fr (L. Muhr).

https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.06.007
Received 11 October 2017; Received in revised form 4 April 2018; Accepted 10 June 2018
Available online 14 June 2018
0255-2701/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Chemical Engineering & Processing: Process Intensification 130 (2018) 208–213

the fact that, after HNO_3 leaching, it is possible to separate REEs from other elements by an ion exchange process involving several steps. Other studies also highlight ion exchange potentialities to separate REEs from other elements [17–20]. Ion exchange allows the removal of elements such as Fe and Al, as well as organic compounds, and to concentrate REEs.

In the present work, an ion exchange process has been designed to extract REEs from D. dichotoma biomass and to separate them from the other elements. This process involves several steps: leaching enhanced by ion exchange (batch leaching) and several elution steps. Plant leaching produces solutions containing organic compounds, a situation drastically different from the leachates obtained from mineral re-sources; plant leachates being more complex. The specificity of this work regards the use of a hybrid extraction process aiming at enhancing leaching thanks to simultaneous ion exchange. Study of the leaching step will be presented first. Then, in a second part, elution steps will be described. Both parts of this work will deal with the equilibrium and kinetic aspects.

2. Materials and methods

2.1. Plant material

Samples of D. dichotoma were collected from REE mine tailings in Jiangxi Province. Two sampling campaigns were conducted in two consecutive years (2015–2016). Biomass was dried for 24 h at 70 °C, then fully crushed (leaves and stems) with a blade grinder (SEB type 8100).

2.2. Chemicals

Sulfuric acid (H_2SO_4) (95–97 %) and ethanol (96%) were supplied by Sigma Aldrich, hydrogen peroxide (H_2O_2) by VWR Chemicals (50% Rectapur) and nitric acid (HNO_3) by Fisher Chemicals (67–69 % Optima Grade). The ion exchange resin used was DOW® AMBERLITE™ IRN77, which is a gel type polystyrene strong acid cation exchange resin sup-plied in the hydrogen form with mean harmonic diameter between 0.6–0.7 mm and capacity of 1.8 eq/L. Deionized (DI) water (Elga - Purelab Option) was used for all the experiments.

2.3. Morphology and size distribution of crushed biomass particles

The particles of crushed biomass were observed with a Scanning Electron Microscope (SEM) coupled with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) (JEOL-JSM-6490LV) after being coated with a gold/palladium alloy deposited by low-vacuum sputter coating.
Particle size distributions were measured with a laser diffractometer (Malvern Mastersizer hydro 2000SM), the particles being dispersed in ethanol.

2.4. Elemental composition analysis

Biomass samples (ca 0.3 g) with five replicates each time, were randomly collected and digested by adding 8.5 mL of HNO_3 and 1.5 mL of H_2O_2 in a PTFE vessel. They were placed in a microwave furnace (Milestone Start D Microwave Digestion System Ethos 1) for 50 min with a set-point of 200 °C. The leachate was introduced into a 50 mL flask with deionized water and then filtered by syringes equipped with filters (Phenomenex®, pore size: 0.45 μm) before elemental analysis by ICP-AES (Thermo ICAP6000). Calibration was done with PlasmaCAL custom standard (SCP Science) in a 5% vol. of HNO_3 matrix. Two standard solution ranges were used, one for the REEs and another for the other elements. Major elements were analyzed by radial measure-ment whereas minors were analyzed by axial measurement. Three re-plicates were done for each sample and a quality test was run every ten measurements with a control solution (PlasmaCAL, SCP Science). The

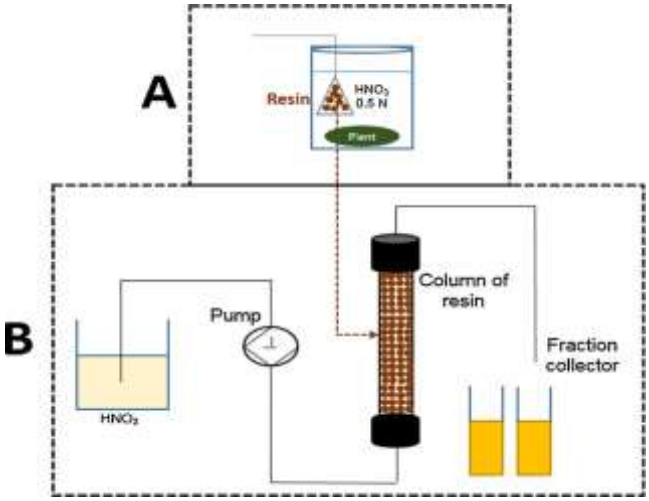


Fig. 1. Methodology for extracting rare earth elements from crushed plant D. dichotoma (A) and their elution from resin (B).

analytical procedure (digestion and quantification) was validated by measuring a powdered corn standard, V463 (USRAVE-INRA). X-ray diffraction analyses (XRD) were performed with D8-Discover Bruker with cobalt probe and linear detection. Crystals were identified with the database PDF-02 (Powder Diffraction File of International Center for Diffraction Data).

2.5. Extraction of REEs from biomass

The biomass was leached using HNO_3 0.5 M solutions with a solid/ liquid ratio of 3 g 100 mL^{-1}. For the studies involving ion exchange, 25 mL of ion exchange resin were added Fig. 1(A). For adsorption ki-netic study of REEs from biomass to resin, 15 g of biomass were first placed in stirred 0.5 M HNO_3 (500 mL) without ion exchange resin. Sampling was carried out from this solution every 5 min during a 2 h period. The mixture was then filtered to use filtrate solution for next step. Secondly, the resin was put into the obtained leachate and sam-pling was performed every 5 min. Experiments were also carried out without resin, in order to evaluate resin influence. When resin was added, it was first mixed with the crushed biomass. Further separation of resin from biomass was a difficult step. To overcome this obstacle, resin and biomass were separated, using natural fiber bags Cilia® (8 cm × 7 cm) (tea bags).Two protocols were tested: the first one con-sisted of placing the biomass in the fiber bag and releasing the resin particles in solution. The second one was the reverse. The influence of leaching time is described in Section 3.2.3

2.6. Elution of REEs from the resin

Once the extraction step is over, resin was transferred into a column (XK 16 (GE Healthcare Life Sciences), 20 cm of length and 16 mm of diameter). The bed height was between 2.5 and 15.5 cm and the volume between 5 and 31 mL. The experimental set-up is illustrated on Fig. 1(B). Solution was percolated from the bottom to the top using a piston pump (High precision Pump P-500, Amersham Biosciences) at a flow rate of 100 mL/h. A fraction collector (Gilson®- 206 Fraction col-lector) was used at the column outlet. Elution was then performed in three steps:

1) DI water (500 mL) was percolated to remove the residual solution of the leaching step.
2) HNO_3 0.75 M was injected in order to elute other compounds. The experiments, which enabled us to determine this concentration, are presented in Section 3.3.2.

Table 1
Percentage composition in different samples of D. dichotoma (%).

Element	Sample 1 (%)	Standard deviation (%)	Sample 2 (%)	Standard deviation (%)
K	0.4325	0.0384	0.2544	0.0310
Al	0.2509	0.0363	0.2051	0.0429
Ca	0.1575	0.0761	0.1739	0.0357
Fe	0.0088	0.0005	0.0192	0.0093
Mg	0.0748	0.0082	0.0479	0.0074
Mn	0.0817	0.0091	0.0506	0.0121
Na	0.0172	0.0059	0.1113	0.0006
P	0.0393	0.0012	0.0389	0.0037
Pb	0.0086	0.0008	0.0114	0.0024
S	0.0736	0.0066	0.0510	0.0094
Zn	0.0036	0.0006	0.0036	0.0002
La	0.0734	0.0045	0.1278	0.0101
Ce	0.0231	0.0017	0.1129	0.0132
Nd	0.0445	0.0021	0.0883	0.0140
Pr	0.0128	0.0009	0.0273	0.0072
Y	0.0069	0.0003	0.0120	0.0015
Sm	0.0071	0.0005	0.0145	0.0018
Gd	0.0037	0.0001	0.0070	0.0009
∑REEs	0.1715	0.0093	0.3898	0.0450

Values of samples concentration are in bold whereas standard deviation are not.

3) The third step aimed at eluting REEs. Elution conditions (acid type, concentration, volume) will be studied in Section 3.3.3.

3. Results and discussion

3.1. Elementary composition of *D. dichotoma*

Elementary analysis of D. dichotoma was carried out using ICP-AES with two samples. Percentage of REEs and other elements in D. di-chotoma are given in Table 1. The difference in composition between the two samples was explained by the variability of plant composition due to variable inter-annual growth conditions. La, Nd and Ce were the major REEs. The other elements Pr, Sm, Y and Gd were also present but at lower concentrations. Analysis showed that D. dichotoma accumu-lated between 0.17 and 0.38% of REEs of dry matter. By comparing these results with those published before, there are similar concentra-tions detected on average with 0.33 of REEs per kg of dry matter [6,21].

Regarding other elements, Al was accumulated at high concentra-tion in the plant (0.20 to 0.25% ± 0.03). Others elements were less concentrated, e.g. Mn and Mg between 0.05 and 0.08% ± 0.008. Also, Pb was detected at low concentration (0.01%).

EDX characterization of biomass highlighted a high Si concentration (Fig. 2). Si content could not be measured by ICP-AES because of silica

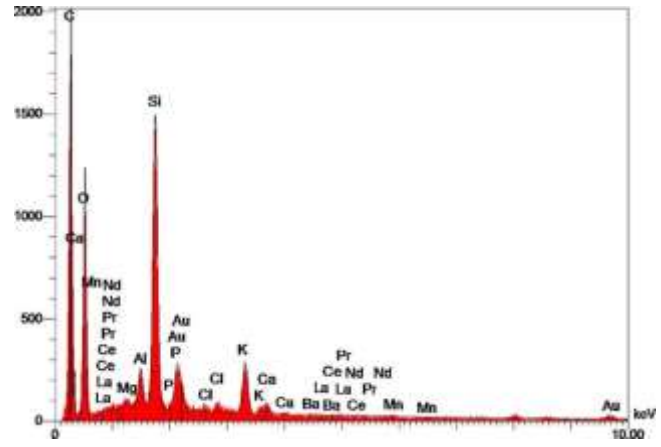


Fig. 2. EDX of dry biomass identifying the high concentration of Silica in D. dichotoma.

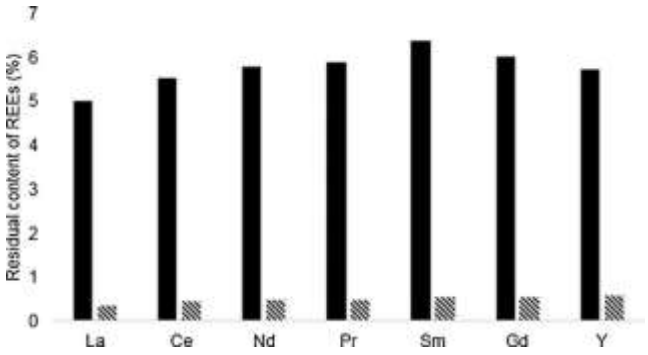


Fig. 3. Comparison of REEs residual content in the biomass after leaching with and without ion-exchange resin: ■ without resin; ▚ with resin.

precipitation in colloidal form during the mineralization step.

3.2. Ion exchange enhanced leaching/extraction of REEs from D. dichotoma

3.2.1. Influence of the presence of ion exchange resin

The influence of the presence of resin on the final equilibrium concentrations of leaching was investigated. The analysis of the REEs residual content in the biomass after 0.5 M HNO_3 leaching showed that without resin the residual REEs content in the biomass after leaching was comprised between 5 and 7% (Fig. 3). With resin addition, this content did not exceed 0.5%. These results clearly illustrate the positive effect of the resin on the displacement of the equilibrium to enhance REEs leaching.

3.2.2. Influence of the particle size distribution of biomass

Two protocols were successively used to carry out enhanced ion exchange leaching. First, crushed biomass was placed in a fiber bag whereas ion exchange resin was dispersed in acidic solution. The time required to reach a stable final concentration proved to be very long (ca 72 h). After leaching, even out of the fiber bag, biomass kept the cy-lindrical shape of the bag (Fig. 4). A vitrification mechanism of the compacted crushed biomass was involved. Such a mechanism could be explained considering the high Si content of the biomass. Silica com-pounds have reacted in the HNO_3 leaching. The mechanisms have not been yet investigated, and are outside of the scope of the present paper. A consequence of this matrix evolution is a very low REEs diffusion, resulting in a slow transfer rate.

Therefore, it was chosen to work with dispersed biomass, the resin being placed in the fiber bags. The time needed to reach equilibrium was ca 2 h. Particle size distribution of the crushed biomass and Scanning Electron Microscope (SEM) were carried out before leaching (Fig. 5a and b). Overall, particle size ranged from 100 to 1000 μm with an average of 400 μm (Fig. 5a). A vitrification mechanism may also be involved during HNO_3 leaching. However, as long as the introduction mode enables biomass particles not to agglomerate, their dimension is small enough to limit the effect of low diffusion coefficient on transfer time.

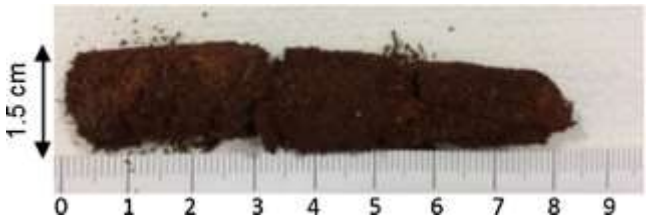


Fig. 4. Biomass shape in tea bag after acid leaching.

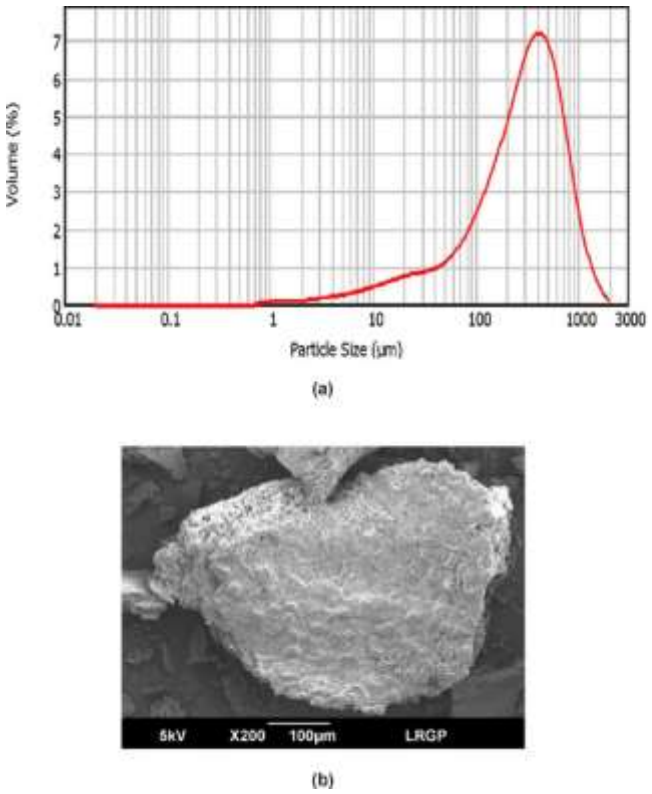


Fig. 5. Size distribution (a) and Scanning Electron Microscope (SEM) image (b) of biomass particles.

3.2.3. Adsorption kinetics of REEs

A kinetic study was carried out in the case of this second config-uration in order to determine the limiting step in the transfer of REEs from the plant to the resin. The involved transfer steps are illustrated in Fig. 6.

First, ionic release occurs due to acid attack of biomass. Ions (REEs and others) diffuse throughout biomass and then from biomass towards the solution. The global mechanism including reaction, internal and external transfer for biomass is called step 1. Convective transport then occurs in solution. Ions are transferred from solution to resin, diffuse into the resin matrix and are adsorbed. This global mechanism in-cluding external and internal transfer as well as adsorption is called step 2.

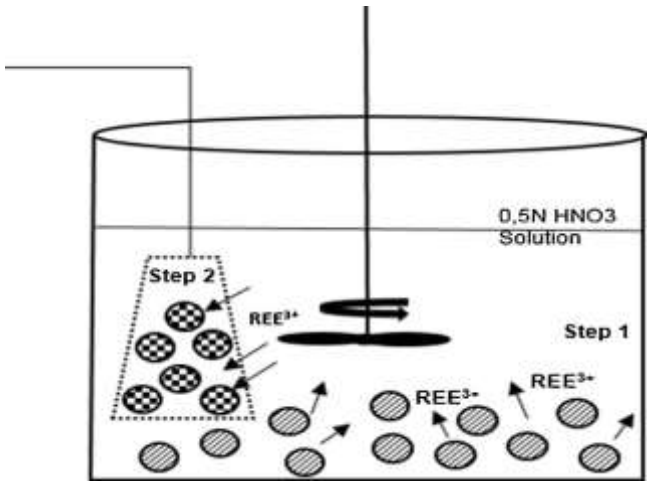


Fig. 6. Transfer steps involved in enhanced ion-exchange leaching: Resin particles; Biomass particles.

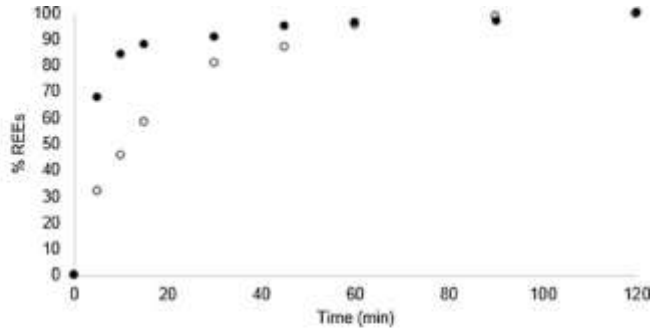


Fig. 7. REE transfer from biomass to solution and from solution to resin, as a function of time (min) during leaching step with 0.5 N HNO_3: ∑REEs Biomass-solution; ∑REEs Solution-resin.

The objective of the present part is to determine the rate-de-termining step. Both steps are therefore studied separately. Concentration solution evolution over time during the leaching step $C_1(t)$ (plant-solution transfer) and during the adsorption step $C_2(t)$(so-lution-resin transfer) is determined. During the adsorption step, mass balance enables us to calculate REEs concentration on the resin $q_{2,r}$ (mg REE g^{-1} ion exchange resin):

$$q_{2,r}(t) = \frac{V[C_2(t_0) - C_2(t)]}{M_r} \quad (1)$$

Where V is the solution volume (L), $C_2(t = 0)$ the initial solution con-centration (mg L^{-1}) of the adsorption step and M_r the ion exchange resin mass (g). It can be noted that $C_2(t = 0) = C_1(t_{equilibrium})$, $C_1(t_{equilibrium})$ being the solution concentration at the end of leaching step.

Fig. 7 compares $C_1(t)$ (plant-solution transfer) and $q_{2,r}(t)$(solution-resin transfer) evolutions. In order to facilitate comparison, both curves are plotted on the same scale by giving $\frac{C_1(t)}{C_1(\text{equilibrium})} \times 100$ for plant-solution transfer and $\frac{q_{2,r}(t)}{q_{2,r}(\text{equilibrium})} \times 100$ for solution-resin transfer.

According to Fig. 7, REEs biomass-solution transfer is faster than solution-resin transfer. The initial slope of the first step (biomass-solu-tion) is 13.79 min^{-1} while the one of the second step has a value of half (6.39 min^{-1}). In both cases, the time necessary to achieve equilibrium is between 80 and 100 min. Hence, when biomass was dispersed, transfer from solution to resin was the rate determining step. Process scale-up therefore relies on ion exchange scaling rules.

3.3. REEs elution steps

Once REEs are fixed onto ion exchange resin, it is necessary to op-timize the elution steps in order to find a compromise between REEs purity and recovery.

3.3.1. Influence of acid type

Preliminary experiments were carried out to determine the type of acid to use, H_2SO_4 or HNO_3. These acids have been used in various hydrometallurgical processes to extract and recover REEs from different resources [1]. Experiments have been conducted in similar conditions by percolating 300 mL of acid in the column. In both cases, same con-centration of acids were used. Fig. 8 compares REEs recovery yield obtained for both acids.

Using H_2SO_4 led to a low REEs recovery, from 23.4 to 47.9%, while using HNO_3 makes it was possible to elute almost the majority of the REEs present in the resin, from 71.8 to 96.1%. Nitric acid was therefore chosen for elution steps.

3.3.2. Elimination of competing ions

The objective of this step was to eliminate others ions as much as possible while limiting REEs co-elimination. To achieve this goal, acid

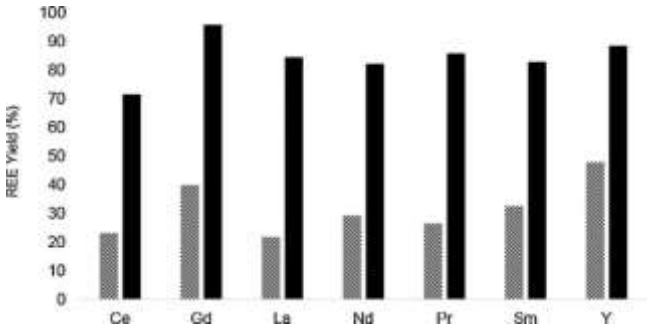


Fig. 8. Yield of REEs eluted by 300 mL of acid 2N: ■ nitric acid; ▨ sulfuric acid.

concentration and volume were determined, considering that all ele-ments to be eliminated have a lower affinity for ion exchange resin than REEs, except Al, which is trivalent in solution and behaves similarly to REEs. Moreover, as observed previously on Table 1, Al concentration in biomass was high (ca 2500 ppm, which corresponds to REEs global content). Therefore, Al was chosen as representative impurity.

In order to determine nitric acid concentration and volume required to eliminate competiting elements while minimizing REE loss, elution curves were carried out after the adsorption and rinsing step previously described. Elution were carried out using 0.5 M, 0.75 M and 1 M HNO_3 solutions. Flow rate was 0.8 $mL.min^{-1}$. Elutions were carried out during one hour. It should be noted that complete elution of REEs and aluminum was not reached for this elution time. During these 3 elu-tions, constant concentrations were measured throughout time for Al and REES at the column outlet, concentration levels being dependent on nitric acid concentration. Aluminium concentrations thus determined made it possible to estimate the minimal nitric acid volume required to elute the amount of aluminum fixed on the resin as a function of the acid concentration used (Fig. 9). It can be pointed out that this ap-proach slightly underestimates, in each case, the required acid volume because it does not take into account the fact that concentrations de-crease at the end of the front when species elution is complete. This methodology however enables a rapid evaluation of nitric acid con-centration influence when comparing Al and REEs elution. Determi-nation of REEs outlet concentration then enabled us to evaluate REEs lost in the previous determined elution volume. (Fig. 9).

To elute the totality of Al (and other ions) with 0.5 M HNO_3, 3 L volume was required (Fig. 9). The loss of REEs eluted in this volume was then 11%. If the acid concentration was increased to 0.75 M the required volume would be 0.7 L and the loss of REEs 15%. An increase to 1 M resulted in a loss of more than 30% of the REEs. The total amount of acid to be used, as well as the process time, is an important factor to consider for further upscaling. The higher the elution volume,

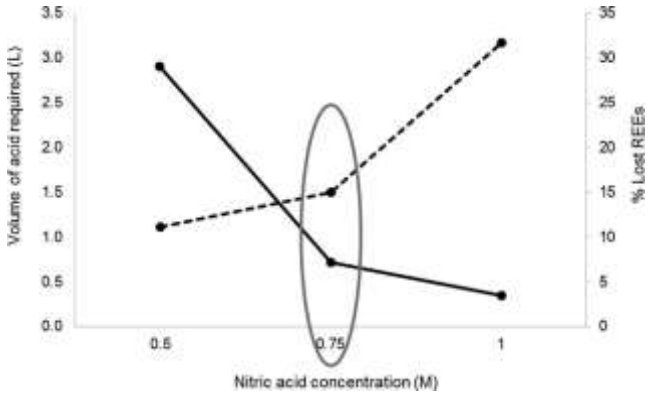


Fig. 9. Volume (L) and concentration (M) of nitric acid required to remove aluminum, and percentage of lost REEs in each case: ▬ HNO_3 volume; ..... REEs lost.

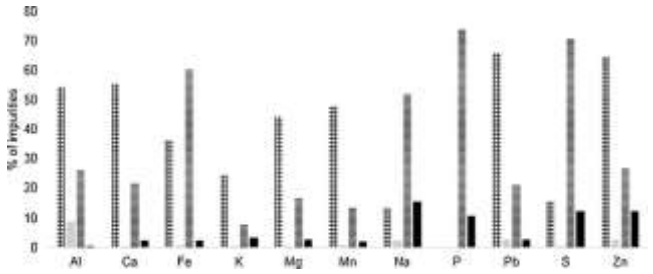


Fig. 10. Distribution of competing ions in eluted solutions of nitric acid: ▦ 0.75 M; ▩ 3 M, and elements persisted: ▤ biomass; ■ leachate.

the higher the elution process time. A compromise would correspond to the use of 0.75 M solution, which requires a lower volume (a quarter) while losing only 4% more REEs. Therefore, 750 mL of 0.75 M HNO_3 solution were used to eliminate competing ions, mainly Al.

3.3.3. Elution of REEs

This last step aimed at choosing HNO_3 concentration to elute REEs. Experiments were conducted using the following concentrations: 2, 3, 4 and 6 M. Above 3 M, each increase of 1 M led to a decrease of the needed volume close to 50 mL. Considering the acid consumption (C × V), it was decided to elute using 300 mL HNO_3 3 M. Competing elements repartition in the different fractions obtained throughout the process were (Fig. 10):

- Competing ions fraction (%) in biomass,
- Competing ions (%) in leachate solution,
- Competing ions (%) eluted by 750 mL 0.75 M HNO_3,
- Competing ions (%) eluted with REEs by 300 mL in 3 M HNO_3 (solution of interest).

Competing elements were mainly eluted with 0.75 M solution (Fig. 10). Some of them (P, S and Fe) were not totally extracted from the biomass. The main impurity in the solution of interest (3 M HNO_3) was Al. For each element, the sum of the percentages was lower than 100%. This was due to the elimination of a fraction during the resin rinsing with water after acid leaching. This fraction was not taken into account in the figure. The percentage of REEs eluted in 0.75 M HNO_3 with other elements was close to 12% (Fig. 11). Considering the solution of in-terest, 78% of the total content of REEs in biomass were eluted in 3 M HNO_3 solution.

The mass balance of the solution showed an 81.4% REEs purity. A higher purity could be obtained by increasing the elution volume (0.75 M) during the impurity removal step, but this would have led to a decrease in the recovery rate. A compromise between purity and re-covery rate must be found.

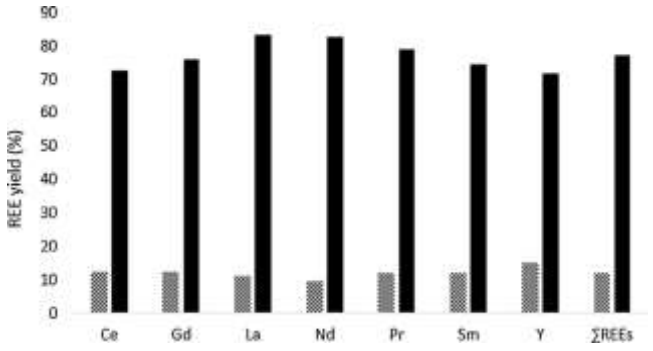


Fig. 11. Yield of REEs in eluted solution (■ HNO_3 3N: 300 mL) and REEs lost in solution of competing ions (▨ HNO_3 0.75 N: 750 mL).

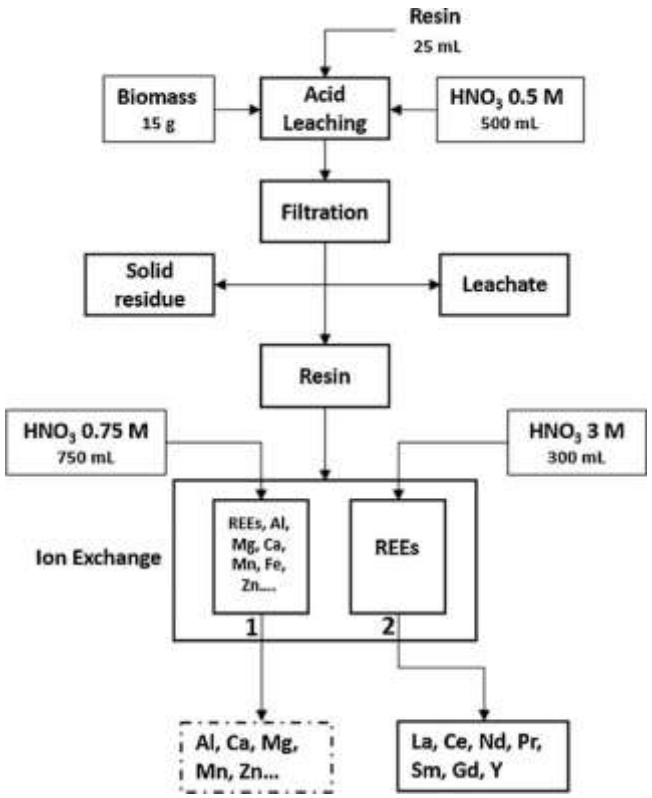


Fig. 12. Experimental extraction flow sheet of REEs from D. dichotoma using cation exchange resin.

4. Conclusion

Elementary analysis showed that D. dichotoma can accumulate be-tween 1.9 and 4.4 g of REEs per kg of dry matter. These results were comparable with those published before, with concentrations ca. 3.35 g of REEs per kg of dry matter. A flow sheet was proposed to obtain a REEs solution from biomass (Fig. 12). D. dichotoma is first leached with 0.5 M HNO_3. This acid is commonly and efficiently used to extract REEs from various matrices (permanent magnets, NiMH Batteries, Fluor-escent tubes) [22]. We showed that leaching step can be enhanced by ion exchange resin. D. dichotoma is dispersed in solution whereas resin is put in a fiber bag, resin can therefore be easily removed after leaching and is transferred into a column. A filtration step enables us to separate biomass from the leachate. After a washing step using 0.5 L of water, 0.75 M HNO_3 solution is percolated in the column to remove competing ions while minimizing REEs loss. A 3 M HNO_3 solution is then used to elute REEs.

This flow sheet has been designed at the bench scale, with small amounts of plants, but it can be easily scaled up for industrial appli-cation in such a way that the leaching of the biomass is directed to a column of resin, which will be followed by sequential elution to extract REEs. The enhanced ion exchange leaching process could for instance be carried out using a Stirred Tank Reactor (STR) provided with a re-circulation loop. Biomass would be in suspension in the STR while ion exchange column would be inserted into the recirculation loop.

This process required thorough studies of each step in order to ob-tain the simplest flow sheet as possible at a low cost. The conclusions drawn from this work are given below:

1) Resin presence during acid leaching shifts equilibrium and enhances extraction. This hybrid process enables us to obtain REEs solution with 70–96 % extraction yield.
2) Placing the plants freely in the solution instead of placing them in a bag increases extraction kinetics. Hence crushed biomass must not be compacted, as it seems that, because of high Si content, a "vi-trification" mechanism occurs in acidic media. This mechanism leads to low diffusion of REEs within the plant matrix.
3) A better elution of REEs is obtained with nitric acid than with sul-furic acid.
4) A 0.75 M HNO_3 solution can be used to elute competing elements from the resin in order to separate them from REEs. A 3 M HNO_3 solution is then needed to elute REEs from the resin. The REEs so-lution obtained has 81.4% purity.

Acknowledgements

The authors thank Bro-Penny (Lebanon) for financial support. They thank LabEx Ressources 21, and are grateful to Dr V. Houzelot, Mrs H. Poirot and M. S. Pontvianne for their help in analytical work.

References

[1] M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J.R. Kumar, K. Yoo, J.Y. Lee, Review on hydro-metallurgical recovery of rare earth metals, Hydrometallurgy 161 (2016) 77–101.
[2] 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.
[3] A. Van Der Ent, A.J. Baker, R.D. Reeves, R.L. Chaney, C.W. Anderson, J.A. Meech, P.D. Erskine, M.-O. Simonnot, J. Vaughan, J.L. Morel, et al., Agromining: Farming for Metals in the Future? ACS Publications, 2015 (Accessed September 21 2017), http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es506031u.
[4] J.L. Morel, Using Plants to "Micro-Mine" Metals, (2013) (Accessed October 2, 2017), http://www.inra.fr/en/en/Scientists-Students/Biomass/All-the-news/ Using-plants-to-micro-mine-metals.
[5] M.-O. Simonnot, J. Vaughan, B. Laubie, Processing of bio-ore to products, Agromining: Farming for Metals, Springer, 2018, pp. 39–51.
[6] C. Liu, M. Yuan, W.-S. Liu, M.-N. Guo, H. Huot, Y.-T. Tang, B. Laubie, M.-O. Simonnot, J.L. Morel, R.-L. Qiu, Element case studies: rare earth elements, Agromining: Farming for Metals, Springer, 2018, 2018, pp. 297–308.
[7] R. Barbaroux, E. Plasari, G. Mercier, M.O. Simonnot, J.L. Morel, J.F. Blais, A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyper-accumulating plant Alyssum murale, Sci. Total Environ. 423 (2012) 111–119.
[8] R. Barbaroux, N. Meunier, G. Mercier, V. Taillard, J.L. Morel, M.O. Simonnot, J.F. Blais, Chemical leaching of nickel from the seeds of the metal hyper-accumulator plant Alyssum murale, Hydrometallurgy 100 (2009) 10–14.
[9] R. Barbaroux, G. Mercier, J.F. Blais, J.L. Morel, M.O. Simonnot, A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant Alyssum murale, Sep. Purif. Technol. 83 (2011) 57–65.
[10] R.R. Brooks, J. Lee, R.D. Reeves, T. Jaffré, Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants, J. Geochem. Explor. 7 (1977) 49–57.
[11] V. Houzelot, B. Laubie, S. Pontvianne, M.-O. Simonnot, Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agro-mining, Chem. Eng. Res. Des. 120 (2017) 26–33.
[12] X. Zhang, B. Laubie, V. Houzelot, E. Plasari, G. Echevarria, M.-O. Simonnot, Increasing purity of ammonium nickel sulfate hexahydrate and production sus-tainability in a nickel phytomining process, Chem. Eng. Res. Des. 106 (2016) 26–32.
[13] Z. Sun, Y. Xiao, H. Agterhuis, J. Sietsma, Y. Yang, Recycling of metals from urban mines–a strategic evaluation, J. Clean. Prod. 112 (2016) 2977–2987.
[14] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Pontikes, Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review, J. Clean. Prod. 99 (2015) 17–38.
[15] M.T. Ochsenkühn-Petropoulou, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinos, 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.
[16] É. Ujaczki, Y.S. Zimmermann, C.A. Gasser, M. Molnár, V. Feigl, M. Lenz, Red mud as secondary source for critical raw materials–extraction study, J. Chem. Technol. Biotechnol. 92 (2017) 2835–2844.
[17] M.R. Buchmeiser, R. Tessadri, G. Seeber, G.K. Bonn, Selective extraction of rare-earth elements from rocks using a high-capacity cis-1,4-butanedioic acid-functio-nalized resin, Anal. Chem. (1998) 2130.
[18] Z.H.U. Lili, C. Ji, Adsorption of Ce (IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin, J. Rare Earth 29 (2011) 969–973.
[19] 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.-R. Soc. Chem. 182 (1996) 380–387.
[20] C. XIONG, Z.H.U. Jingfei, S. Chen, C. Qing, Adsorption and desorption of praseo-dymium (III) from aqueous solution using D72 resin, Chin. J. Chem. Eng. 20 (2012) 823–830.
[21] X. Shan, H. Wang, S. Zhang, H. Zhou, Y. Zheng, H. Yu, B. Wen, Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator Dicranopteris dichotoma, Plant Sci. 165 (2003) 1343–1353.
[22] T.W. Ellis, F.A. Schmidt, L.L. Jones, Methods and Opportunities in the Recycling of Rare Earth Based Materials, Ames Lab., IA (United States), 1994 (Accessed July 27 2016), http://www.osti.gov/scitech/biblio/10190438.

Annexe 4 : Programme Matlab pour la simulation de la configuration 2

```
clear all
close all
clc

global a b K M_1 M_2 V1 V2 D

% Conditions initiales des variables :
q_10=3.489404;      % concentration initiale dans la plante en mg/g de plante sèche
q_20=0;             % concentration initiale dans la résine en mg/g de résine sèche
C_1=0;              % concentration initiale dans la solution du réacteur
d‘extraction en mg/L
C_2=0;              % concentration initiale dans la solution du réacteur
d‘adsorption en mg/L
ye(1)=q_10;
ye(2)=q_20;
ye(3)=C_1;
ye(4)=C_2;
y0=ye(:);

% Données du problème :
M_1=15;             % masse de plante sèche en g
M_2=30.85;          % masse de résine en g
V1=0.5;             % volume de solution du réacteur d‘extraction en L
V2=2.5;             % volume de solution du réacteur d‘adsorption en L
D=0.83;             % débit en L/min
a=-0.0453;          % constante en min^-1
b=0.00094478;       % constante en L/g/min
K=0.1449;                   % constante en L/g

 % Systèmes d‘équations différentielles à résoudre (bilan2) :
function [ydot]=bilans2(t,y)
 global a b K M_1 M_2 V1 V2 D
   ydot(1)=a*y(1)-K*a*y(3);
   ydot(2)=b*y(4);
   ydot(3)=-a*M_1/V1*y(1)+(a*M_1*K/V1-D/V1)*y(3)+y(4)*D/V1;
   ydot(4)=D/V2*y(3)-(D/V2+b*M_2/V2)*y(4);
   ydot=ydot(:);
end

% Résolution du système d'équations différentielles (bilan2) par intégration
numérique :
t_fin=1000;         % temps final de l'expérience en min
```

```
n=500;                    % nombre de points
tspan=linspace(0,t_fin,n);
options=odeset('RelTol',1e-6);
[t,y]=ode15s(@bilans2,tspan,y0,options);

% Ecriture des résultats dans un fichier Excel :
xlswrite('resultats.xls',[t,y]);
```

Annexe 5 : Formules des oxalates utilisées pour les calculs

Elément	Formule d'oxalate
Cérium	$C_6Ce_2O_{12}$
Gadolinium	$C_6Gd_2O_{12}$
Lanthane	$C_6La_2O_{12}$
Néodyme	$C_6Nd_2O_{12}$
Prométhium	$C_6Pr_2O_{12}$
Samarium	$C_6Sm_2O_{12}$
Aluminium	$C_6Al_2O_{12}$
Calcium	CaC_2O_4
Cuivre	$C_2H_2CuO_4$
Plomb	PbC_2O_4
Magnésium	MgC_2O_4
Manganèse	MnC_2O_4

Valorisation de terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices

Résumé : En raison du risque d'un approvisionnement insuffisant en ressources primaires des terres rares et des impacts environnementaux générés par les zones minières, le concept de l'agromine paraît être une solution très prometteuse. Il permet d'extraire des métaux lourds à partir de sols pollués ou de friches industrielles, par une méthode respectueuse de l'environnement, grâce à la culture de plantes hyperaccumulatrices. Une fois la culture réalisée, des procédés hydrométallurgiques sont développés afin d'extraire des plantes les métaux ayant une valeur économique importante. Le présent travail vise à développer des procédés hydrométallurgiques pour l'extraction des terres rares à partir d'une plante hyperaccumulatrice appelée *Dicranopteris dichotoma.* Cette fougère est connue pour sa capacité à accumuler les terres rares, notamment les légères, dans sa partie aérienne. Différentes voies d'extraction, puis de séparation des terres rares des autres éléments, ont été étudiées. Dans un premier temps, des lixiviations de la biomasse sèche ont été mises en oeuvre. Les rendements de lixiviation selon la nature de l'extractant ont ainsi pu être comparés. Pour cette voie, une précipitation est ensuite effectuée, suivie d'une calcination pour obtenir les oxydes de terres rares. Dans un second temps, la lixiviation de la biomasse sèche a été intensifiée par un procédé d'échange d'ions au cours duquel les terres rares sont fixées sur la résine. Après avoir percolé sur la résine des solutions qui permettent d'éliminer des impuretés, l'élution permet d'obtenir une solution concentrée de terres rares. Enfin, une troisième voie d'extraction est réalisée à partir des cendres de *D. dichotoma*, après une étape de combustion. Cette voie repose sur une lixiviation alcaline des cendres permettant l'élimination des impuretés solubles dans ce milieu. Une dissolution du résidu est ensuite effectuée, suivie d'une précipitation sélective des terres rares. Les trois voies étudiées s'avèrent en fait complémentaires et la combinaison de certaines étapes peut s'avérer prometteuse, notamment pour éliminer certaines impuretés. L'étude de ces procédés et de leur combinaison mérite d'être poursuivie afin d'améliorer les rendements d'extraction et la pureté du produit final. Il s'agira ensuite de développer un procédé à l'échelle pilote puis industrielle.

Mots clés : Hydrométallurgie ; Procédés de séparation ; Terres rares ; Agromine ; Plante hyperaccumulatrice

Recovery of rare earth elements from hyperaccumulator plants

Abstract: Due to the risk of primary resource supply of rare earths and the environmental impacts generated by mining areas, the concept of agromining seems to be a very promising solution. It allows the extraction of heavy metals from polluted soils or industrial wastelands, by an environmentally friendly method, thanks to the cultivation of hyperaccumulating plants. Once the culture is completed, hydrometallurgical processes are developed in order to extract from plants the metals having a significant economic value. The present work aims to develop hydrometallurgical processes for the extraction of rare earths from a hyperaccumulator plant called *Dicranopteris dichotoma*. This fern is known for its high ability to accumulate rare earths, especially light ones, in its aerial part. Different extraction and separation ways of rare earths from other elements have been studied. At first, leaching of dry biomass was implemented. The leaching yields according to the nature of extracting solutions could thus be compared. For this approach, precipitation is then performed, followed by calcination step to obtain rare earth oxides. In a second approach, the leaching of dry biomass was intensified by an ion exchange process during which, the rare earths are fixed on the resin. After percolating solutions on the resin in order to eliminate impurities, an elution step leads to obtain a concentrated solution of rare earths. Finally, a third extraction process is carried out from the ashes of *D. dichotoma*, after a combustion step. This approach is based on an alkaline leaching of the ash allowing the elimination of soluble impurities in this medium. The residue is then dissolved, followed by rare earths selective precipitation. These three approaches studied, are actually complementary and the combination of certain steps can be promising, especially to eliminate some impurities. The study of these processes and their combination deserves to be pursued in order to improve the extraction yields and the purity of final product. It will then develop a pilot scale and industrial process.

Key-words: Hydrometallurgy; Separation processes; Rare earth elements; Agromining; Hyperaccumulator plant