



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie Minier
Agence Nationale des Déchets



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en génie minier

Valorisation des terres rares issues de la récupération des ressources secondaires

Realisé par :

Mr. AIT AMAR Abdelkrim
Mr. BENFARHAT Mohamed Wassim

Supervisé par :

Pr. OULD HAMOU M. (ENP)
Mr. LAHMAR M.(AND)

Présenté et soutenu publiquement le 15 juillet 2021.

Membres du jury :

Mlle. Merchichi AMIRA : ENP - President
M. Guerfi NABILA : CRTSE - Examineur
Pr. Ould Hamou MALEK : ENP - Encadreur

ENP 2021



Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en génie minier

Valorisation des terres rares issues de la récupération des ressources secondaires

Realisé par :

Mr. AIT AMAR Abdelkrim

Mr. BENFARHAT Mohamed Wassim

Supervisé par :

Pr. OULD HAMOU M. (ENP)

Mr. LAHMAR M.(AND)

Présenté et soutenu publiquement le 15 juillet 2021.

Membres du jury :

Mlle. Merchichi AMIRA : ENP - President

M. Guerfi NABILA : CRTSE - Examineur

Pr. Ould Hamou MALEK : ENP - Encadreur

ENP 2021

ملخص

أصبح استخدام عناصر الأثرية النادرة في التقنيات الجديدة أمرًا ضروريًا، ويرجع ذلك إلى الخصائص التي تمتلكها. ومن يقول التقنيات الجديدة يقول السباق نحو الاقتناء و الاحتكار من حيث مخزون هذه المواد التي أصبحت استراتيجية للدول المنتجة.

استغلالها التقليدي غير مربح بسبب قلة المحتوى باستثناء بعض الرواسب، باهظة الثمن وملوثة أيضًا.

سنرى في هذه الدراسة طرقًا لتقييم هذه العناصر في نوعين من النفايات: نفايات بطاريات الرصاص، ونفايات اللوحة الأم للكمبيوتر. تم استخدام عمليتي الاسترداد: بالتعويم (للبطاريات) ، وبالترشيح (للوحات الأم).

تم الكشف عن عناصر نبيلة وقيمة في هذه العينات مثل اليورانيوم وبعض عناصر الأثرية النادرة وكذلك الحديد والنحاس والألمنيوم والرصاص.

توفر إعادة تدوير العناصر الأثرية النادرة فوائد اقتصادية وبيئية.

كلمات مفتاحية : الأثرية النادرة، التدوير، البطاريات، اللوحات الأم .

Abstract

The use of rare earth elements in new technologies has become essential, and this is due to the properties they possess. And who says new technologies says race towards the monopoly in terms of stock of these materials which have become strategic for the producing countries.

Their conventional exploitation is unprofitable because of the low content except for some deposits, expensive and also polluting.

In this study we are going to see methods of valuing these elements in two types of waste : lead battery waste, pc motherboard waste. Two recovery processes were used : flotation (for batteries), leaching (for motherboards).

Noble and precious elements were detected in these samples such as uranium, some rare earth elements as well as iron, copper, aluminum, lead.

Recycling rare earth elements provides economic and environmental benefits.

Keywords : Rare earth, Recycling , Batteries, Motherboards.

Résumé

L'utilisation des éléments de terres rares dans les nouvelles technologies est devenue essentielle, dus aux propriétés qu'ils possèdent. Leurs exploitation conventionnelle est parfois non rentable à cause de la faible teneur, couteuse et aussi polluantes.

Dans cette étude nous allons voir l'importance de ces éléments en terme de stock de matière qui sont devenus stratégiques pour les pays producteurs, ainsi que des essais de valorisation de ces éléments dans deux types de déchets : déchets de batteries plomb, déchets de cartes mères de pc. Deux procédés de valorisation ont été appliqués : la flottation (pour les batteries), la lixiviation (pour les cartes mères).

Des éléments nobles et précieux ont été détectés, quelques éléments de terres rares ainsi que les métaux de base en quantités appréciables. Ce qui ouvre le chemin pour envisager des filières de mines-urbaines.

Le recyclage des éléments de terres rares donne des avantages économiques et des avantages en matière de l'environnement.

Mots clés : Terres rares, Recyclage, Batteries, Cartes mères.

Dedicace

“

Je dédie ce travail À mes parents qui m'ont soutenus et encouragé durant ces années d'études. Qu'ils trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance ,

À mon frère, ma sœur et ceux qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion lors de la réalisation de ce travail. Ils m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours,

À tous mes amis qui m'ont toujours encourage, et à qui je souhaite plus de succès,

À tous ceux qui me sont chers, je leur dis

Merci.

”

- Abdelkrim

Dedicace

“

*Je dédie ce travail en premier lieu à À mes chers parents,
pour leurs soutiens, depuis le jours de ma naissance
jusqu'à ce jour,*

À mon cher frère, source de motivation et de persévérance

*À mes chers amis : Ayoub, Kamal, Amine, Abdou, Lyes et
Assil,*

À celle qui me soutient, source de joie et de bonne humeur,

Merci.

”

- Mohamed Wassim

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions Allah le tout puissant de nous'avoir donné le courage et la patience nécessaires à mener ce travail à son terme.

Nous tenons à remercier tout particulièrement notre encadrant **Pr. OULD HAMOU Malek**, pour l'aide qu'il nous a apportée, pour sa patience et son encouragement tout au long de notre formation.

Je tiens à remercier également mon promoteur **Mr. LAHMAR Mahdi** pour son aide très précieuse, la qualité de son suivi ainsi que pour tous les conseils et les informations qu'il qu'il nous a prodigués pour mener à bien notre projet. Sa patience et son professionnalisme sont à souligner.

Nous tenons à remercier **Mlle. MERCHICHI AMIRA** pour sa disponibilité et ses orientations.

Nous tenons particulièrement à remercier **Mr. BENFARHAT Madani** pour ses critiques qui nous ont été très précieuses pour la structure de ce travail, ce qui nous a permis d'améliorer la qualité des différentes sections.

Nous tenons aussi à adresser nos plus sincères remerciements aux équipes compétentes de la **SARL RECIBAT** et l'**EURL 3M Récupération** ainsi que ses divers relais pour leur aide précieuse dans la récupération des déchets.

Que les membres de jury trouvent, ici, l'expression de nos sincères remerciements pour l'honneur qu'ils nous font en prenant le temps de lire et d'évaluer ce travail.

Nous souhaitons aussi remercier l'équipe pédagogique et administrative de **L'institut de criminologie de la gendarmerie national** pour leur accueil et leur soutien pour réaliser les analyses nécessaires pour ce projet.

Nous avons passé trois années au département de Génie Minier où nous avons reçu une formation d'ingénieur grade Master et à ce titre, nous tenons à remercier tous les enseignants qui n'ont ménagé aucun effort pour nous assister et nous accompagner durant tout notre cursus.

Pour finir, Nous souhaitons remercier toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Abbreviations

Introduction générale	15
1 Généralités sur les terres rares	17
1.1 Découvertes des éléments de terre rare	18
1.2 Les terres rares	19
1.2.1 Propriétés	19
1.2.2 Classification dans le tableau périodique des éléments	20
1.2.3 Configuration électronique	20
1.2.4 Propriétés chimiques	21
1.2.5 Définition du concept valence	21
1.2.6 Propriété magnétique	22
1.2.7 Propriété optique	23
1.2.8 Propriétés générales	24
1.3 Minéralogie	26
1.4 Les gisements de Terres Rares dans le monde	27
1.4.1 Les principaux gisements exploités de terre rare	29
1.5 Production minère de terres rares	30
1.6 Usages et consommation	31
1.7 Le marché des terres rares	38
1.8 Le prix des terres rares	39

1.9	Problématique des terres rares en Algérie	40
1.10	Conclusion	41
1.11	Définition et explication du principe de fonctionnement de la spectrométrie par fluorescence X	41
1.12	Définition et explication de principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)	42
2	Le Recyclage	43
2.1	Notion du recyclage	44
2.2	Déchets d'équipements électriques et électroniques	44
2.3	Enjeu économique du recyclage	44
2.3.1	Filière de valorisation des métaux ferreux	45
2.3.2	Filière de valorisation des batteries	46
2.4	Le recyclage des terres rares	46
2.4.1	Développement de la filière de valorisation des terres rares en Algérie	47
2.4.2	Evaluation des déchets de produits informatiques	48
2.4.3	Organisation du marché des terres rares	48
3	Partie expérimentale	49
3.1	Méthodologie D'échantillonnage	50
3.2	Echantillonnage des matières de batteries usagées	50
3.2.1	Collecte d'échantillons	51
3.2.2	Processus de recyclage	51
3.3	Protocole de traitement et de filtration des échantillons	52
3.3.1	Préparation de l'échantillon	52
3.3.2	Essai de flottation	54
3.4	Echantillonnage des matières d'ordinateur	55
3.4.1	Procédé d'échantillonnage des cartes électroniques	55
3.4.2	Préparation des échantillons	56
3.5	Protocole de traitement des DEEE	58
3.5.1	Premier procédé	58
3.5.2	Deuxième procédé :	59

4 Résultats et discussion	63
4.1 Introduction	64
4.2 Résultats des analyses	64
Conclusion générale	72
Bibliography	75

Table des figures

1.1	Historique des découvertes des éléments de terres rares.	19
1.2	Les 14 lanthanides non radioactifs.	25
1.3	Réserves mondiales de Terres Rares.	28
1.4	Réserves d'oxydes de Terres Rares.	29
1.5	Production mondiale d'oxyde de terre rare.	30
1.6	Prix de l'oxyde de lanthane dans le monde de 2009 à 2025 (en USD par tonne métrique).	39
1.7	Prix de l'oxyde de dysprosium dans le monde de 2009 à 2025 (en USD par kilogramme).	40
2.1	Le processus de valorisation des métaux ferreux et non ferreux.	45
3.1	Composition d'une batterie au plomb.	50
3.2	Pulvérisateur Fritsch Pulverisette MV46.	53
3.3	Tamiseuse de type Retsch GmbH Haan AS200.	53
3.4	Cellule de flottation DENVER.	54
3.5	Bulles chargées en plomb.	55
3.6	Meuleuse CROWN 115mm 600W ct13003.	57
3.7	Broyeur.	57
3.8	Couteau du broyeur.	58
3.9	Carte électronique et déchiquetage manuel.	58
3.10	Broyage intermédiaire et poudre.	60
3.11	Séparateur magnétique.	60
3.12	Pompe de filtration.	62
4.1	Résultats d'analyse de l'échantillon W05	64

4.2	Résultats d'analyse de l'échantillon W04	65
4.3	Résultats d'analyse de l'échantillon W11	65
4.4	Résultats d'analyse de l'échantillon WA07	65
4.5	Résultats d'analyse de l'échantillon WA01	66
4.6	Résultats d'analyse de l'échantillon WA05	66
4.7	Résultats d'analyse de l'échantillon WA06	67
4.8	Résultats d'analyse de l'échantillon W01	67
4.9	Résultats d'analyse de l'échantillon 08	68
4.10	Résultats d'analyse de l'échantillon 09	68
4.11	les principaux éléments détectés	70
4.12	les éléments secondaires	70
4.13	les métaux précieux détectés	71

Liste des tableaux

1.1	Configuration externe des Lanthanides	21
1.2	Calcul des moments magnétique des terre rares.	23
1.3	Couleurs des Ions trivalents des terres rares.	24
1.4	Les principaux minéraux des ETR	27
1.5	Utilisation des terres rares	32
2.1	Importation des produits du code douanier 8471	48
4.1	Résultats d'analyses XRF	69

Liste des abréviations

CNUCED	<i>Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement</i>
ETR	<i>Eléments des terres rares</i>
TRLE	<i>Terres rares légères</i>
TRLO	<i>Terres rares lourdes</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
OTR	<i>Oxydes de terres rares</i>
ADEME	<i>Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie</i>
CFER	<i>Centres de Formation en Entreprise et Récupération</i>
DEEE	<i>Déchets d'équipement électrique et électronique</i>
WPCBs	<i>Waste Printed Circuit Boards</i>
BRGM	<i>Bureau de recherches géologiques et minières est l'établissement public français</i>
REE	<i>Terres Rares</i>
CNIS	<i>Centre national de l'informatique et des statistiques des Douanes</i>
DS	<i>Déchets spéciaux</i>
DSD	<i>Déchets spéciaux dangereux</i>
BU	<i>Batteries usagées</i>
Ln	<i>Groupe des lanthanides</i>

Introduction générale

En général, la production et l'utilisation des métaux jouent un rôle très important dans le développement de la société ainsi que de la création d'une économie croissante.

Dans ce domaine, les terres rares, sont incontournables pour une industrie innovante et de haute technologie et sont un enjeu industriel et politique mondial.

De par leur nom, les terres rares ne sont pas en réalité des matériaux rares car ils sont plus abondants que certains matériaux tels que le cuivre, le nickel ou l'argent qui existent en grande quantité dans notre environnement de tous les jours.

En effet, les terres rares sont plus répandues que d'autres matériaux usuels mais ces terres rares, sont dispersées dans la croûte terrestre. Ce qui rend leur extraction onéreuse et polluante.

Mais de par leur usage spécifique et progressif, l'utilisation des terres rares est devenue incontournable dans le monde du 21ème siècle des nouvelles et hautes technologies.

Même si les procédés d'extraction ne sont pas toujours compliqués, le minage et le traitement des minerais de terres rares posent les problèmes importants qui sont les suivants :

- la nécessité de trouver un gisement suffisamment riche en terres rares pour que l'extraction soit rentable ;
- limiter les risques environnementaux dus en particulier à l'utilisation d'acides dans le traitement des minerais.

A ce regard et au vu du besoin croissant en Terres Rares (REE), l'alternatif à l'exploitation minière va être le recyclage. Le recyclage de beaucoup d'objets et d'appareillages usagés permettra de récupérer divers éléments de terre rare qu'ils contiennent. Donc on peut considérer que les grandes quantités de déchets de produits technologiques comme des mines urbaines ou hors sol Plusieurs filières de valorisation peuvent être développés tels que le recyclage des accumulateurs Li-ion, des aimants, des cartes électroniques, des condensateurs, des écrans LCD, des lampes fluo compactes, des LED, des panneaux photovoltaïques, des pots catalytiques, des poudres de polissage. il apparaît judicieux pour l'Algérie de développer la recherche et les applications industrielles dans les domaines du recyclage, un premier travail serait en particulier de valoriser le recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques pour la récupération de métaux rares ; thème

de notre projet de fin d'étude en introduisant également l'analyse du recyclage de batteries de voitures qui sont des sources d'accumulation d'éléments-traces métalliques, ou ETM (métaux lourds) pouvant contenir des éléments de terres rares.

Ce mémoire est divisé en 4 chapitres. Le chapitre 1 expose la spécificité des terres rares par leur découverte, leurs propriétés, leur minéralogie, ainsi que leur situation économique critique et la problématique en Algérie. Le chapitre 2 présente le recyclage comme alternatif au secteur minier devenant une mine urbaine. Le chapitre 3 aborde la partie expérimentale en développant les différentes méthodologies et protocoles de valorisation des terres rares du broyage à leurs extractions. Le chapitre 4 présente les différents résultats obtenus par l'analyse en spectrométrie par fluorescence X et spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif.

Chapitre 1

Généralités sur les terres rares

1.1 Découvertes des éléments de terre rare

Les éléments des terres rares, ont été découverts **K.Bru__et__al** sur une durée de plus de cent ans ; de 1794 jusqu'au début du 20ème siècle. Voir Fig.1.1

Le terme de « terre » a été attribué à ces éléments au moment de leur découverte, car ils étaient en minerais.

Et celui de « rare », parce qu'ils paraissaient peu abondants et dispersés et que ces éléments étaient difficiles à séparer.

Lors de leur première découverte, ces éléments n'étaient pas totalement purs, mais contenaient d'autres éléments de terres rares. L'yttrium fut le premier élément à être découvert, ensuite ce fut le cérium, de l'oxyde de cérium séparé de l'yttria il en est ressorti deux éléments le cérium et le lanthane, ce cérium fut séparé en un cérium pur et un mélange complexe appelé didyme. De l'yttria après avoir été scindé il est en est ressorti trois corps distincts : l'yttria pur (yttrium), la terbine (terbium) et l'erbine (erbium).

Après on réussit à isoler le terbium, le samarium, le gadolinium et l'ytterbium. En utilisant la spectrographie, de nouveaux éléments furent découverts : le samarium isolé du didyme de la samarskite, on conclut également que l'erbium se compose d'au moins deux éléments d'où on identifia l'holmium. Sur un élément non isolé se trouvant entre l'erbium et l'ytterbium, on lui donna le nom de thulium. Le dédoublement du didyme donna le néodyme et le praséodyme.

D'autres méthodes furent utilisées tel que le fractionnement au spectroscope pour mieux identifier ces éléments de terre rare, il est ressorti que l'holmium précédemment découvert renfermait en fait deux éléments : l'holmium et le dysprosium et en utilisant les spectres d'étincelle, il fut découvert l'euprotium et on arriva à isoler le dysprosium lors du fractionnement des terbines.

Les nouvelles méthodes plus perfectionnées et une disponibilité d'éléments de terre rare plus importante en tant que matière 1er due à une demande accrue de l'industrie ont permis que les éléments de terre rare puissent être isolés et ainsi correctement définis.[1]

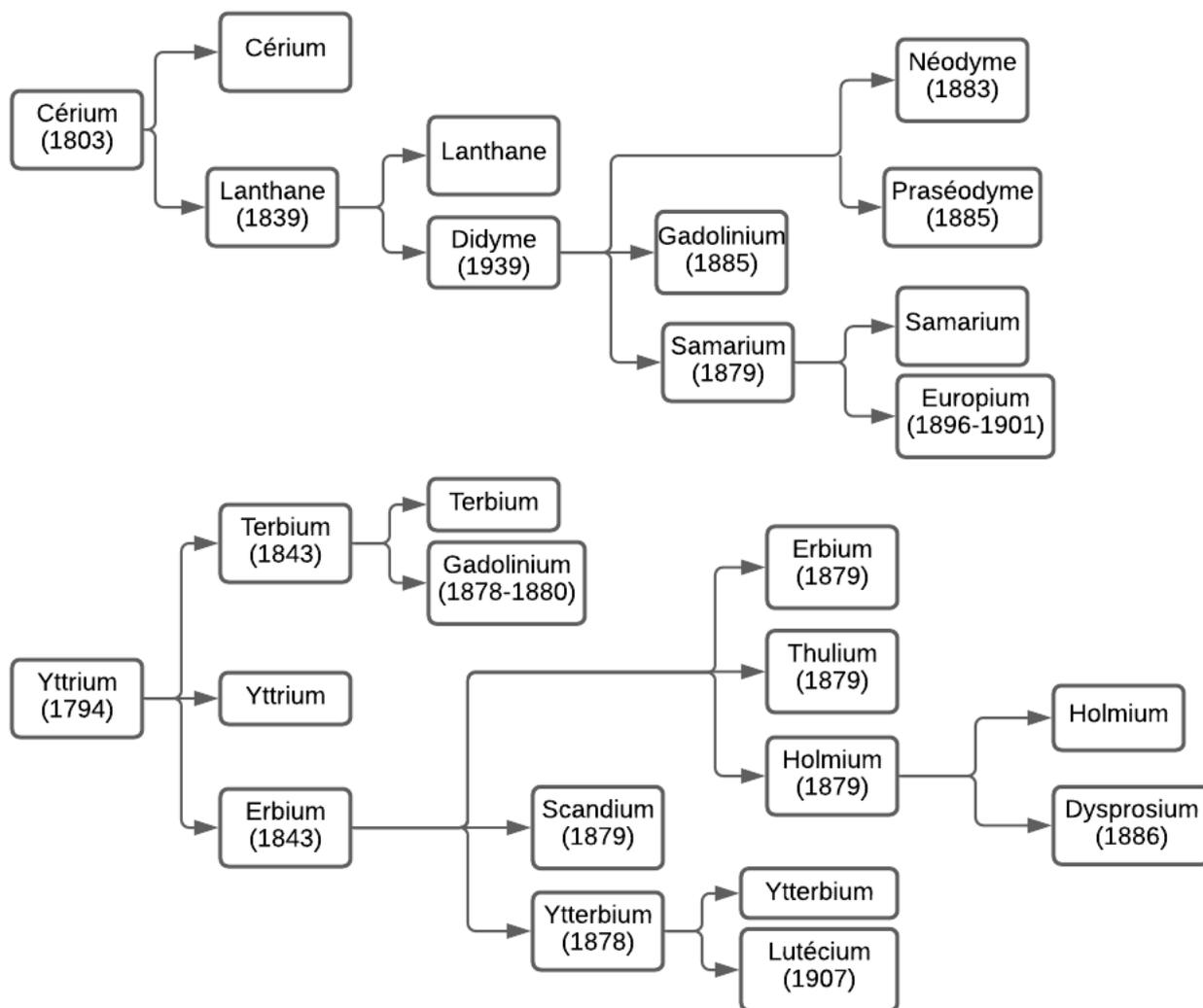


FIG. 1.1 : Historique des découvertes des éléments de terres rares.

1.2 Les terres rares

Les terres rares sont un ensemble de 17 éléments chimiques de la classification périodique, plus précisément les quinze lanthanides, le scandium et l'yttrium. Le scandium et l'yttrium sont considérés comme des terres rares car ils ont tendance à se trouver dans les mêmes minerais que les lanthanides et présentent des propriétés chimiques similaires (voir Tab.1.1), ils sont désignés parfois par Ln.[2]

1.2.1 Propriétés

En générale les Terre rare sont apprécié pour leur propriété chimique, électrique, magnétique et optique. Ces propriétés s'expliquent de par leur composition atomique, et qui est aussi à l'origine de leur similarité. Pour bien comprendre ces propriétés il est utile d'étudier leur classification dans le tableau périodique des éléments.

1.2.2 Classification dans le tableau périodique des éléments

La classification périodique des éléments, présentée sous forme de tableau à dix-huit colonnes et sept lignes ou tous les éléments chimiques sont ordonnés par numéro atomique croissant, et organisés en fonction de leur configuration électronique.[3]

Les Lanthanides sont regroupés dans une seule case du tableau, situé dans la colonne III, et appartenant à la sixième période.

1.2.3 Configuration électronique

Distribution des électrons d'un atome ou d'une entité moléculaire sur un ensemble de fonctions d'onde à un électron appelées orbitales, selon le principe de Pauli. [4] Pour comprendre la configuration électronique des lanthanides partons du xénon, ce gaz parfait possédant une configuration électronique saturée, sa configuration est la suivante :

$$1s_2 2s_2 2p_6, 3s_2 3p_6 3d_1 0, 4s_2 4p_6 4d_1 0 5s_2 5p_6$$

Cette structure comprend une anomalie de remplissage, Le niveau 4f est resté vide, ceci s'explique à partir des niveaux d'énergie occupés par les électrons : l'énergie des niveaux 5s et 5p est inférieure à celle du niveau 4f. De même pour les éléments qui suivent : le césium et le baryum, le niveau 6s est rempli au détriment du niveau 5d. A partir du Lanthane la situation se régularise en remplissant la première orbitale du niveau 5d, puis les quatorze places du niveau 4f avec la suite des éléments des lanthanides détaillés dans le tableau 1.[1]

TAB. 1.1 : Configuration externe des Lanthanides

Éléments	Configuration électronique
La	5d1 6s2
Ce	4f1 5d1 6s2
Pr	4f2 5d1 6s2
Nd	4f3 5d1 6s2
Pm	4f4 5d1 6s2
Sm	4f5 5d1 6s2
Eu	4f6 5d1 6s2
Gd	4f7 5d1 6s2
Tb	4f8 5d1 6s2
Dy	4f9 5d1 6s2
Ho	4f10 5d1 6s2
Er	4f11 5d1 6s2
Tm	4f12 5d1 6s2
Yb	4f13 5d1 6s2
Lu	4f14 5d1 6s2

1.2.4 Propriétés chimiques

Ces éléments sont donc des éléments de transition "interne" et le cortège électronique externe est identique pour toutes les TR ce qui leur confère des propriétés chimiques très voisines. Le remplissage progressif du niveau 4f a pour conséquence la classique "contraction lanthanidique". Le rayon ionique des TR diminue régulièrement au fur et à mesure que leur numéro atomique augmente.

1.2.5 Définition du concept valence

Nombre maximal d'atomes univalents (à l'origine des atomes d'hydrogène ou de chlore) qui peuvent se combiner avec un atome de l'élément considéré, ou avec un fragment, ou pour lesquels un atome de cet élément peut être substitué. Le concept valence est lié directement au concept liaison chimique : Dans leur structure électronique tous les éléments des lanthanides possèdent trois électrons sur les orbitales 6s et 5d, ces électrons participeront toujours dans les liaisons chimiques. Bien que l'orbitale 4f soit remplie en dernier leurs électrons échappent à l'influence des atomes voisins. Les liaisons ainsi donc formé sont généralement ionique et les lanthanides s'y trouve sous forme d'ions L^{3+} . [1]

1.2.6 Propriété magnétique

Les TR ont des propriétés magnétiques remarquables, seule la couche 4f intervient. Pour comprendre le magnétisme d'un atome il faut reprendre le principe du moment magnétique : les électrons peuvent être schématiquement assimilés à de petits aimants, le moment magnétique de l'atome résulte du moment magnétique de tous ces électrons, qui dépend du moment de spin s_i et du moment orbital l_i de chaque électrons. Ainsi on obtient les formules suivantes : $S = \sum s_i$ avec $L = \sum l_i$ et donc : $J=L+S$ Ou :

- S : la résultante de la composition des moments de spin
- L : Résultante de la composition des moments orbitaux
- J : Résultante de ces deux compositions

Le moment orbital d'une couche saturée est nul, le moment de spin de deux électrons appariés est nul aussi. En prenant comme unité le magnétons de Bohr : $\mu = g\sqrt{J(J+1)}$ avec $g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)}$

Ce qui nous donne les moments magnétique du groupe des lanthanides. Voir Tab.1.2

TAB. 1.2 : Calcul des moments magnétique des terre rares.

Ions	Structure de la couche f	Nombre d'électrons célibataire	S	L	J	G	Moment magnétique en μB
$\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{4+}$	f^1	1	$1/2$	3	$5/2$	$6/7$	2,54
Pr^{3+}	f^2	2	1	5	4	$4/5$	3,58
Nd^{3+}	f^3	3	$3/2$	6	$9/2$	$8/11$	3,62
Pm^{3+}	f^4	4	2	6	4	$3/5$	2,68
Sm^{3+}	f^5	5	$5/2$	5	$5/2$	$2/7$	0,84
$\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{2+}$	f^6	6	3	3	0	0	0
$\text{Gd}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Tb}^{4+}$	f^7	7	$7/2$	0	$7/2$	2	7,94
$\text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{4+}$	f^8	6	3	3	0	$3/2$	9,72
Dy^{3+}	f^9	5	$5/2$	5	$15/2$	$4/3$	10,63
Ho^{3+}	f^{10}	4	2	6	8	$5/4$	10,6
Er^{3+}	f^{11}	3	$3/2$	6	$15/2$	$6/5$	9,59
Tm^{3+}	f^{12}	2	1	5	6	$7/6$	7,57
$\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{2+}$	f^{13}	1	$1/2$	3	$7/2$	$8/2$	4,54

1.2.7 Propriété optique

La coloration d'une substance est liée à l'absorption de la lumière blanche par cette substance. A l'exception de certain sels, tous les sels des lanthanides sont colorés, et chaque élément possède une coloration caractéristique, et de plus qui reste la même quel que soit l'anion associé au métal. L'évolution de la coloration pour la famille des lanthanides est assez spécial, les éléments situés symétriquement de l'élément centrale : gadolinium, possèdent la même coloration. [1]

TAB. 1.3 : Couleurs des Ions trivalents des terres rares.

Nombre d'électrons célibataires 4f	Ions trivalents	Couleurs
0	$\text{La}^{3+}.\text{Lu}^{3+}$	Incolores
1	$\text{Ce}^{3+}.\text{Yb}^{3+}$	Incolores
2	$\text{Pr}^{3+}.\text{Tm}^{3+}$	Verts
3	$\text{Nd}^{3+}.\text{Er}^{3+}$	Rougeâtres
4	$\text{Pm}^{3+}.\text{Ho}^{3+}$	Rose et jaune
5	$\text{Sm}^{3+}.\text{Dy}^{3+}$	Jaunes
6	$\text{Eu}^{3+}.\text{Tb}^{3+}$	Rose pale
7	Gd^{3+}	Incolores

1.2.8 Propriétés générales

Ce sont des métaux brillants avec un éclat argenté qui ternit rapidement lorsqu'ils sont exposés à l'air libre. Ils sont de moins en moins mous au fur et à mesure que leur numéro atomique augmente. Leur température de fusion et leur température d'ébullition sont plus élevées que la plupart des métaux, hormis les métaux de transition. Ils réagissent violemment avec la plupart des non-métaux et brûlent dans l'air. Cette propriété est exploitée dans les pierres à briquet, qui sont constituées d'un alliage de lanthanides, le mischmétal. Voir Fig.1.2

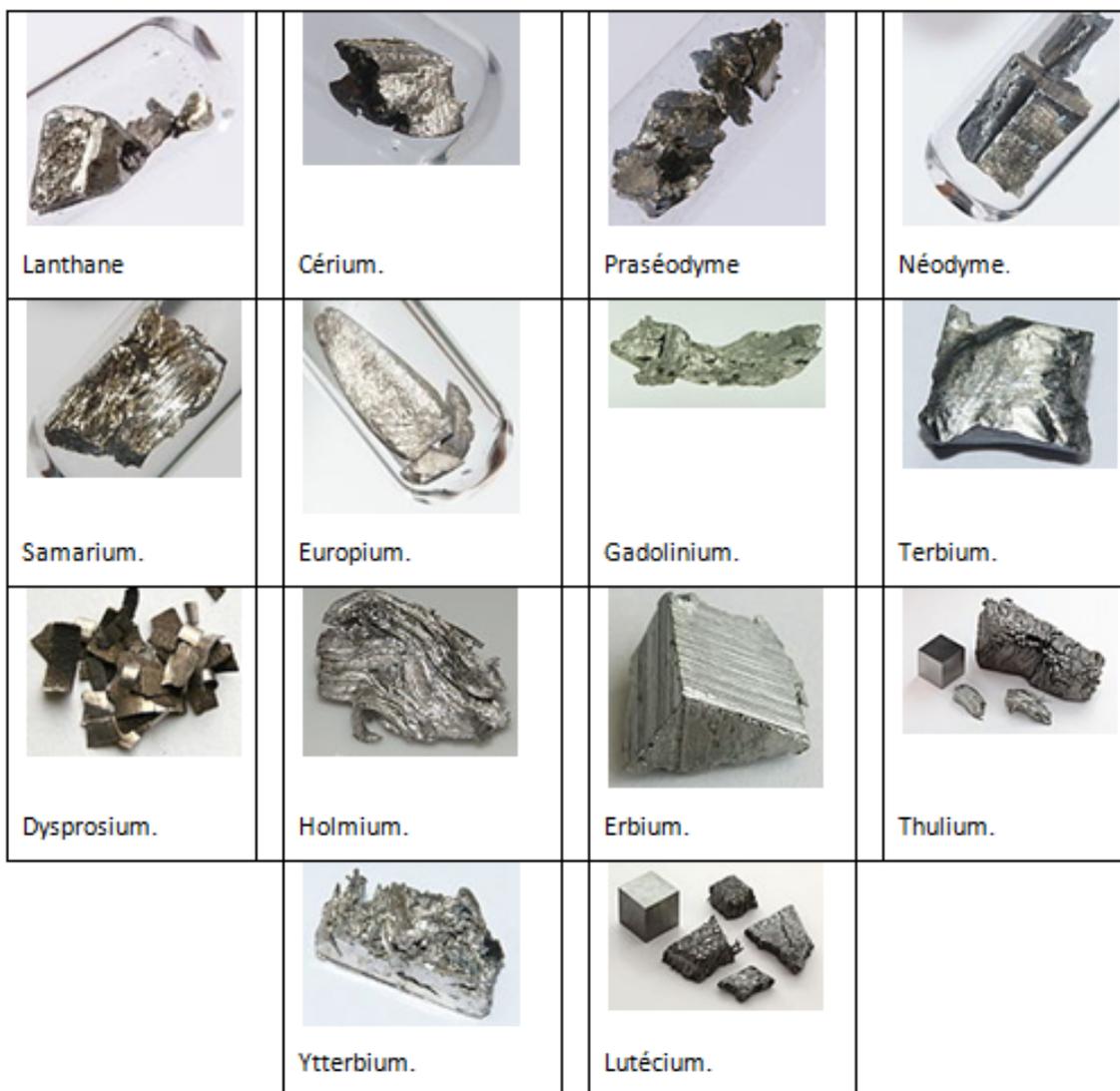


FIG. 1.2 : Les 14 lanthanides non radioactifs.

Dans le cadre des projets de service public du BRGM [5], l'étude réalisée fait ressortir qu'à l'état pur, les lanthanides et l'yttrium, ainsi que le scandium, sont des métaux grisacier, sauf l'euprimum et l'ytterbium dont la couleur a une tendance jaune pâle. Les lanthanides sont moyennement denses (allant d'une densité de 5,24 pour l'euprimum à 9,84 pour le lutétium. L'yttrium est relativement léger (densité de 4,47). La température de fusion des Terres Rares s'échelonne de 799 °C (cérium) à 1 663 °C (lutétium). Les éléments des Terres Rares ont des propriétés spectrales remarquables, tant en absorption (coloration) qu'en émission (luminescence), utilisées dans les applications de luminophores (écrans, éclairage) et de lasers. Les plus utilisés sont les ions d'yttrium, d'euprimum (rouge et bleu), de terbium et de thulium (vert), ainsi que de cérium (jaune). Plusieurs éléments des Terres Rares ont des propriétés magnétiques remarquables, à l'origine d'une de leurs applications majeures, les aimants permanents de haute performance (Samarium-Cobalt et Néodyme-Fer-Bore). Sous forme métallique, les Terres Rares s'oxydent plus ou moins rapidement à l'air à température ambiante (l'euprimum exposé à l'air ambiant s'oxyde

complètement en quelques jours, les Terres Rares les plus lourdes sont relativement stables à l'air sec). Elles ont tous une tendance à s'oxyder avec un degré d'oxydation de +III, quelques-unes ayant aussi des degrés d'oxydation +II (Eu, Sm) ou +IV (Ce, Pr, Tb). Dans la nature, les Terres Rares sont sous forme de cation trivalent (trication). Pour les lanthanides, le rayon du trication décroît avec l'accroissement du numéro atomique, tandis que l'yttrium a un rayon de trication voisin de celui des lanthanides lourds. Les propriétés chimiques des éléments des Terres Rares sont remarquablement homogènes, en particulier en solution, où le rayon ionique influe peu. Les différentes Terres Rares se substituent plus ou moins l'une à l'autre dans leurs minéraux. Toutefois, les structures cristallines de certains minéraux, comme la monazite ou la bastnaesite, sont plus adaptées et plus favorables à des rayons ioniques de l'ordre de 113 - 122 pm et seront plutôt à Ce, La, Nd et Pr dominants. D'autres, comme le xénotime ou la gadolinite, sont plus adaptés à des rayons ioniques de l'ordre de 103 - 110 pm, à yttrium dominant, partiellement substitué par les lanthanides les plus lourds de rayon ionique proche (Tb, Dy et au-delà). Les éléments des Terres Rares n'ont pas de rôles biologiques connus et n'ont pas de toxicité aux doses d'exposition usuelles.

1.3 Minéralogie

La répartition des TR dans les roches de la croûte terrestre est assez peu homogène, de plus, en étudiant l'évolution des propriétés physique et chimique à l'intérieure du groupe des TR, une discontinuité est remarqué au centre du groupe vers le gadolinium, terbium ou du dysprosium, ce qui divise les lanthanides en deux groupes : les éléments légers ou groupe cérique allant du lanthane à l'euporium ou au gadolinium et les éléments lourds ou groupe yttrique allant du gadolinium au lutécium. Cette séparation du groupe des lanthanides est observé dans les minerais contenant des TR, ils sont rarement présent en des proportions égales. Les minerais de terre rare sont nombreux, divers et souvent de composition complexe. Jones et autres ont listé 245 minerais contenant des terres rares. Les principaux minéraux exploités sont détaillé dans le tableau suivant [1] :

TAB. 1.4 : Les principaux minéraux des ETR

Nom	Formule idéale	Teneur en oxydes de terres rares		Métaux secondaires
		Groupe cérique	Groupe Yttrique	
Bastanésite	Fluocarbonate $LFCO_3$	70-76	Traces	Fe, Al, Ca
Monazite	Phosphatee (L,Th) PO_4	42-67	1-5	Fe, Al, Ca
Xénotime	Phosphatee L(PO_4)	0,5-5	52-63	Th, Zr, U
Allanite	Silicate $(Ca,Ce)_2(AlFe^{III}, MgFe^{II}) - Si_3O_{12}OH$	13-27	0-6	
Cérite	Silicate $L_3(Ca, Fe^{II})H_3Si_3O_{11}$	60-68	Traces	Traces Th, U, Zr
Gadolinite, Ytterbite	Silicate $L_2(Fe^{II}Be)_3SiO_{10}$		31-47	FeII, Be
Euxénite, Polycrase	Titano-niobate (L, U, Th)(Nb, Ti) $_2O_6$	0-4	18-28	Ta
Fergusonite	Niobo-tantalate (L,U,Th)(Ta,Nb) $_2O_6$	0,5-6	31-42	Ti
Samarksite, Yttriotantalite	Niobo-tantalate $L_3(Nb, Ta)_4O_{14}$	0,2-2	9-38	U, Fe

1.4 Les gisements de Terres Rares dans le monde

Les plus grandes réserves de Terres Rares dans le monde en 2019 sont présentées dans le graphe 01 ci-dessous, publié par Statista en février 2020.

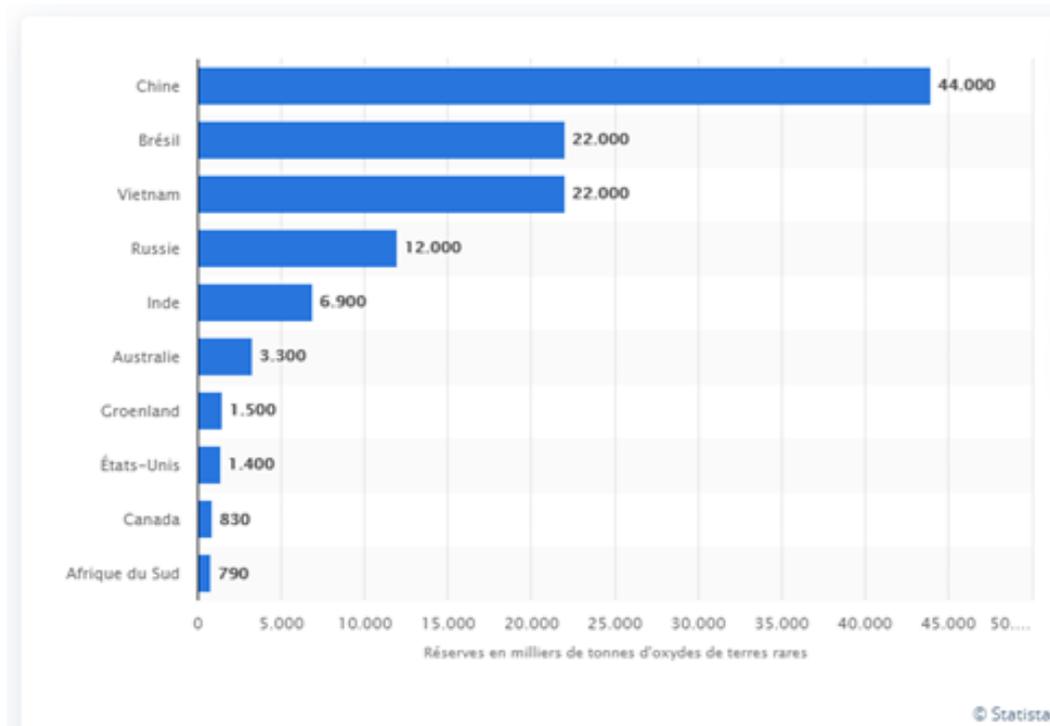
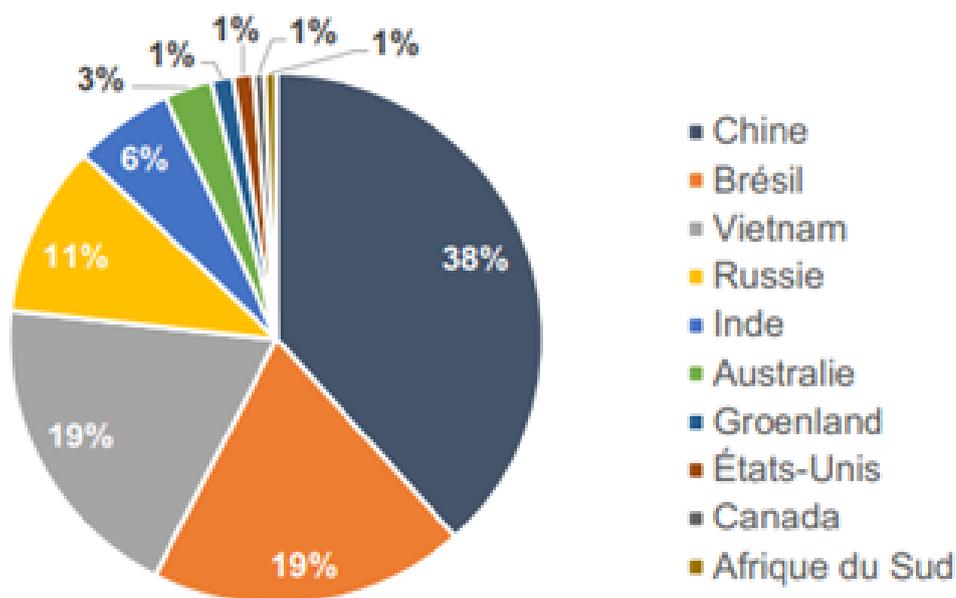


FIG. 1.3 : Réserves mondiales de Terres Rares.

Les réserves mondiales en terre rares ont été estimées en 2020 à près de 120 millions de tonnes. La majorité des réserves sont détenues par la Chine, 44 millions de tonnes, suivie par le Brésil et le Vietnam avec 22 millions de tonnes chacun, soit 78% des réserves mondial. Bien que plus abondant dans la croûte terrestre que d'autres éléments, par faute de rentabilité les gisements de terre rare exploitable sont peu nombreux. De plus de la distribution peu homogène de ces richesses, de la complexité de l'exploitation et les couts élevés de traitement ont créé un environnement peu favorable à l'investissement dans ces réserves naturel. Parmi ces pays, seul la Chine a une production conséquente de terre rare, le Brésil et encore plus le Vietnam due a des conditions économique n'ont pas pue entrer dans le marcher mondiale comme producteur de terre rare, qui à été saturé par la Chine dès les débuts des années 2000, suite a l'offre Chinoise, nombre de mines ont déclaré faillite et ont été fermé. Les Etats-Unis en huitièmes position ne détiennent que 1% des réserves, estimé à 1,4 millions de tonnes.

Réserves d'oxydes de terres rares, en milliers de tonnes, 2019



Source : adapté de USGS (2020, p.133)

FIG. 1.4 : Réserves d'oxydes de Terres Rares.

1.4.1 Les principaux gisements exploités de terre rare

- Gisement de Byan Obo, le plus important au monde, constitué de minerais de Bastanesite, Monazite et des oxyde de fer, niobium et thorium, les réserves prouvées et probable sont de 600 millions de tonnes contenant 34% de fer, 5% d'oxyde de terre rare et 0,032% d'oxyde de thorium..
- Gisement d'Araxa, au Brésil bien que principalement exploité pour le niobium, coproduit des terre rare.
- Gisement de Mountain Pass au Etat-Unis, Il été la principale source mondial de terre rare au début des années 90, exploité depuis 1952 jusqu'en 2002 puis il à été rouverts en 2011, principalement constitué de Bastanésite les réserves prouvées et probable sont de 16,9 millions de tonnes dont 7,98% d'oxyde de terre rare.
- Gisement de Mount Weld, en Australie Occidentale, l'exploitation a commencé en 2011, principalement composé de Monazite avec une réserve prouvé et probable de 19,5 millions de tonnes dont 8,5% d'oxyde de terre rare.
- Gisement de Browns Range, en Australie, l'exploitation a débuté en 2018 principalement pour le minerai de Xenotime, avec une réserve prouvée et probable de 3,29 millions de tonnes dont 0,678% d'oxyde de terre rare.

- Gisement de Nouvelle Gale du Sud, Australie avec une réserve prouvée et probable de 18,9 millions de tonnes dont 0,871% d'oxyde de terre rare principalement de Bastanésite.
- Gisement d'argile au Sud Est de la Chine dans la province de Jiangxi avec une réserve estimée à 15,6 millions d'oxyde de terre rare.
- Gisement de Kola, en Russie, deux minerais sont exploités dans la région. La Loparite un niobiotitanate contenant 28% de terre rare. Ainsi que l'apatite, un minerai phosphaté renfermant 1% de terre rare.

Suite à une crise géopolitique concernant l'approvisionnement en terre rare l'exploration de nouveaux gisements est devenue primordiale. Des chercheurs ont découvert que le Groenland recèlerait la deuxième réserve mondiale, avec la fonte de la calotte glaciaire deux zones potentielles sont en cours d'exploration. Les réserves prouvées et probables sont de 108 millions de tonnes de Lujavrite contenant 14300ppm d'oxyde de terre rare.

1.5 Production minière de terres rares

La Chine, depuis la fin des années 80 est le premier producteur de terres rares.

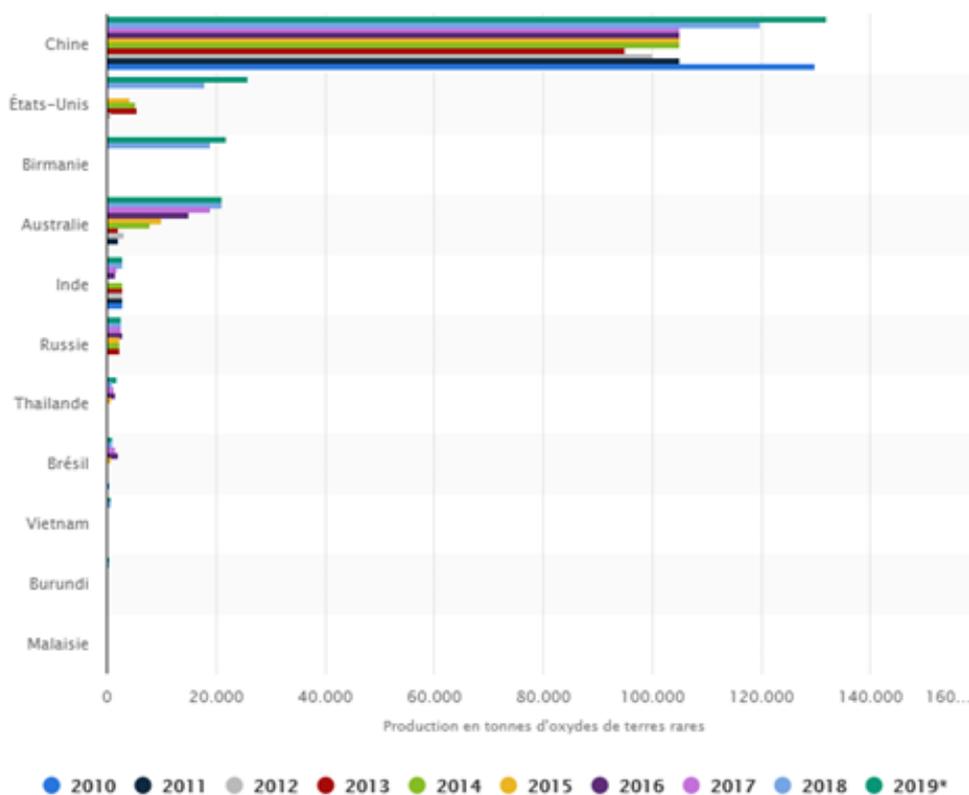


FIG. 1.5 : Production mondiale d'oxyde de terre rare.

La production mondiale d'oxyde de terre rare en 2019 à été de 211 000 tonnes, dont 132 000 tonnes produite par la chine soit plus de 60% de la production mondiale. Les Etats-Unis, la Birmanie et l'Australie suivent le classement avec 26 000, 22 000 et 21 000 tonnes respectivement, des productions proches en tonnage représentant 32% de la production mondiale, le reste des pays : Inde, Russie, Thaïlande, Brésil, Vietnam et le Burundi ne représente que 6% de la production d'oxyde de terre rare. Bien que ces pays possèdent des réserves conséquentes en terre rare leur production demeurent relativement basse, ceci s'explique par la difficulté et la complexité de leur extraction, mais aussi par des facteurs économique : le marcher saturé par la production chinoise, avec des prix trop bas pour rentabiliser les opérations de production et l'exploitation de ces gisements. En 2010 la situation été plus critique étant donné que la production mondiale été de 133 380 tonnes d'oxyde de terre rare, 97% produit par la Chine. De plus l'introduction des quotas d'exportation par la Chine à bouleverser le marcher mondiale des TR, rendant leur approvisionnement critique. En réponse la réouverture de nombreuses ancienne mines, la recherche de nouveaux gisement, la recherche de métaux de substitution et aussi le recyclage ont été étudié pour palier à cette problématique. [6]

1.6 Usages et consommation

Les différents éléments des Terres Rares ont des secteurs d'utilisations variés, avec un large éventail de tonnages et de taille des marchés selon les éléments. Les principaux secteurs d'utilisation sont présentés dans le tableau qui suit :

TAB. 1.5 : Utilisation des terres rares

Élément	Symbole	Consommation par éléments	Utilisations
Scandium	Sc	-	Alliages légers aluminium-scandium : aéronautique militaire; additif (ScI ₂) dans les lampes aux halogénures métalliques; ⁴⁶ Sc : traceur radioactif dans les raffineries.
Yttrium	Y	4,9%	Lasers : Grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) dopé aux lanthanides ⁶ (Nd, Ho, Er, Tm, Yb); vanadate YVO ₄ dopé avec Eu : luminophores rouges (TV), dopé avec Nd : lasers, dopé avec Ce ³⁺ : LED GaN; ampoules fluocompactes; oxyde mixte de baryum, de cuivre et d'yttrium (YBCO) : supraconducteurs haute température; zircon cubique stabilisée par l'yttrium (YSZ) : céramiques conductrices réfractaires; grenat de fer et d'yttrium (YIG) : filtres micro-onde; bougies d'allumage; ⁹⁰ Y : traitement du cancer.
Lanthane	La	27,8%	Batteries nickel-métal hydrure; verres d'indice de réfraction élevé et de faible Dispersion; laser (YLaF); verres fluorés; stockage de l'hydrogène.
Cérium	Ce	40,2%	Agent chimique oxydant; poudre de polissage du verre (CeO ₂); colorant jaune des verres et des céramiques; décoloration du verre; catalyseurs : revêtements de four auto-nettoyants, craquage des hydrocarbures, pots d'échappement; YAG dopé au Ce : lumino-phore jaune vert pour les diodes électroluminescentes; Manchons à incandescence.

Table 1.5 Utilisation des terres rares

Praséodyme	Pr	4,4%	Aimants permanents (allié à Nd) ; Amplificateurs à fibre ; colorants des verres (vert) et des céramiques (jaune) ; lunettes de soudeur (allié à Nd).
Néodyme	Nd	17,6%	Aimants permanents (éoliennes ; petites centrales hydrauliques ; voitures hybrides) ; lasers YAG ; colorant violet des verres et des céramiques ; condensateurs céramique ; lunettes de soudeur (allié à Pr).
Prométhium	Pm	-	Applications potentielles de ^{147}Pm : peintures lumineuses, batteries nucléaires, source d'énergie pour sonde spatiale.
Samarium	Sm	0,5%	Aimants permanents (SmCo_5) ; lasers à rayons X7 ; catalyseurs ; capture neutronique ; masers ; ^{153}Sm : radiothérapie.
Europium	Eu	0,3%	Luminophores rouges (Eu^{3+}) et bleus (Eu^{2+}) : lampes fluocompactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptes : sondes biologiques par transfert d'énergie entre molécules fluorescentes ; barres de contrôle (réacteurs nucléaires).
Gadolinium	Gd	1,4%	Lasers ; capture neutronique : réacteurs nucléaires ; agent de contraste en IRM8 ; Luminophores verts ; écrans renforçateurs pour rayons X ; additif des aciers.
Terbium	Tb	0,3%	Luminophores verts : lampes fluocompactes, écrans renforçateurs pour rayons X, TV ; lasers ; cryptates (voir Eu) ; Terfenol-D ($\text{Tb}_{0,3}\text{Dy}_{0,7}\text{Fe}_{1,9}$) : magnétostriction, transducteurs.
Dysprosium	Dy	0,7%	Aimants permanents ; lampes aux halogénures métalliques ; disques durs ; lasers ; Terfenol-D (voir Tb).

Table 1.5 Utilisation des terres rares

Holmium	Ho	0,1%	Lasers chirurgicaux infrarouges; colorant rose des verres; standard de calibration en spectrophotométrie; Aimants permanents.
Erbium	Er	0,5%	Lasers infrarouges (dentisterie); Amplificateurs à fibre; colorant rose des verres et des céramiques.
Thulium	Tm	<0,1%	Luminophores bleus pour écrans renforceurs de rayons X; supraconducteurs haute température; lasers YAG infrarouges; ^{170}Tm : curiethérapie, radiographie portable.
Ytterbium	Yb	<0,1%	Lasers proche infrarouge; horloge atomique; acier inoxydable; ^{169}Yb : radiographie portable.
Lutécium	Lu	<0,1%	Détecteurs en tomographie par émission de positons; tantalate LuTaO_4 hôte de luminophores pour électrons et rayons X.

Ce même document du BRGM [5] donne le détail comme suit :

Les aimants permanents sont 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.

Les aimants permanents sont utilisés dans les moteurs et générateurs électriques ainsi que dans les dispositifs électroacoustiques. L'intérêt des aimants à Terres Rares est que le volume et le poids nécessaires pour une performance magnétique équivalente est bien inférieur à celui des aimants de technologies plus anciennes. Ils permettent ainsi des gains de poids ou une miniaturisation significative (génératrices d'éoliennes, micromoteurs électriques dans l'automobile, défense, microordinateurs, appareils nomades, etc.)

Les aimants Sm-Co, développés à partir des années 1970, possèdent la meilleure résistance connue à la démagnétisation. Ils sont privilégiés dans certains usages, en particulier à haute température. La production mondiale en est évaluée à 1 300 t pour l'année 2014.

Les aimants Nd-Fe-B, de composition $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, développés à partir de 1982, dominent désormais le marché grâce à leur coût compétitif et des propriétés supérieures en termes de force d'aimantation et de rémanence. L'ajout de dysprosium ou éventuellement de terbium permet de renforcer la résistance à la démagnétisation de l'aimant aux hautes températures, et de passer de températures d'utilisations maximales de 80 °C à plus de

200 °C. La production mondiale en est évaluée à 79 500 t pour l'année 2014.

À ce jour, aucune recherche n'a permis d'identifier de matériaux susceptibles de concurrencer à court terme les performances magnétiques des aimants Nd-Fe-B pour une taille et une masse similaires. La masse de dysprosium ajoutée peut aller de 5 à 11% de la masse totale de l'aimant. En raison du prix élevé et des risques sur les approvisionnements en dysprosium, de nombreux industriels cherchent à réduire, voire éviter, l'utilisation de dysprosium. Les résultats progressent mais n'ont pas encore permis de passer au stade de la production industrielle.

La demande correspondante en Terres Rares 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.

Les poudres de polissage consomment près de 15% des Terres Rares, mais en représentent cependant moins de 5% en valeur, du fait qu'elles utilisent surtout les éléments les moins chers. Le dioxyde de cérium (CeO_2) est l'une des meilleures poudres de polissage du verre connue, et cette application constitue la plus grande part des usages du cérium à l'échelle mondiale. L'oxyde de mischmétal, qui est un mélange de Terres Rares légères non séparées, a également été largement utilisé, en raison de son faible coût et de sa simplicité de production.

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 fluide (Fluid Cracking Catalyst, FCC) consomme de l'ordre de 13% Terres Rares. 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). La généralisation des réglementations anti-pollution hors d'Europe, notamment en Asie, ainsi que le Panorama 2014 du marché des Terres Rares 6 BRGM/RP-65330-FR – Rapport final qu'une tendance haussière du marché automobile mondial devraient continuer à soutenir la demande en cérium pour cet usage, renforcée par des prix bas et des excédents conséquents de cet élément.

Les batteries NiMH (Nickel Metal Hydride) ont une électrode négative en alliage lanthanepentanickel (LaNi_5). Ces batteries rechargeables ont remplacé les batteries nickel-cadmium à la fin des années 1990, et ont aujourd'hui de nombreuses applications. On les retrouve dans une multitude d'appareils électroniques portatifs ainsi que dans les premiers

véhicules hybrides. La demande en Terres Rares pour le secteur des batteries NiMH s'est élevée à 9 460 t d'OTR en 2012. Elle devrait diminuer, avec la migration progressive vers les batteries Li-ion, déjà en cours chez plusieurs constructeurs (comme Toyota avec les nouvelles versions de son hybride Prius).

Les alliages métallurgiques autres que ceux pour batteries NiMH comptent pour 11% des quantités de Terres Rares consommées à l'échelle globale. L'alliage LaNi₅, qui peut absorber jusqu'à 400 fois son propre volume d'hydrogène, est utilisé pour des stockages d'hydrogène. Le mischmétal (alliage de Terres Rares légères non ou incomplètement séparées, Ce-La ou Ce-La-Nd-Pr) est utilisé en particulier en sidérurgie. Ajouté à des teneurs de 0,1 à 0,2%, il permet la désoxydation et la désulfuration de l'acier. Certains alliages de magnésium et d'aluminium, ainsi que des superalliages et autres alliages de haute qualité à destination des industries aéronautique, nucléaire et militaire, intègrent aussi des Terres Rares. La demande en Terres Rares pour les alliages métallurgiques devrait rester relativement stable.

Les industries du verre et des céramiques consomment environ 1% des Terres Rares, essentiellement pour la coloration, mais aussi pour la décoloration, la résistance au brunissement, l'augmentation de l'indice de réfraction (optique), la résistance à l'altération par des rayons UV. La demande correspondante devrait croître de quelques pourcents par an.

Les luminophores sont des substances qui, lorsqu'elles subissent une excitation (par des électrons comme dans les tubes cathodiques, des photons ou d'autres particules) émettent de la lumière sur des longueurs d'onde spécifiques. Les propriétés de luminescence de la plupart des lanthanides sont largement utilisées pour la production de luminophores, utilisés dans un grand nombre d'applications : systèmes d'affichage des écrans de télévision, ordinateurs et autres appareils électroniques, éclairages domestiques, publics et commerciaux (ampoules fluocompactes, enseignes publicitaires, etc.). Ce marché représentait, en 2012, 7% des quantités de Terres Rares consommées.

Historiquement, c'est cette filière qui a permis l'essor de l'industrie des Terres Rares dans les années 1970, tiré par la croissance de la demande en téléviseurs couleur à tube cathodique, qui utilisaient des luminophores à base d'europium et d'yttrium. Les tubes cathodiques ont progressivement disparu entre 2004 et 2008 au profit des écrans plats, moins consommateurs de Terres Rares. Les propriétés luminescentes des Terres Rares et en particulier de l'europium et du terbium sont utilisées dans des encres spéciales pour la protection des billets de banque (Euro) contre la contrefaçon.

Les Lasers, mis au point et développés dans les années 1960 sont désormais largement utilisés dans les domaines militaires (communication, guidage de missiles), en médecine de précision (dentisterie, dermatologie, ophtalmologie), dans la recherche sur la fusion nucléaire, dans les réseaux de communication longue distance (fibres optiques), dans la

découpe industrielle (joaillerie et coupe de haute précision de certains matériaux), dans l'équipement informatique et loisirs multimédias (stockage et lecture de données sur CD, DVD, Blu-ray etc.) et le spectacle.

Il existe des lasers à gaz, à liquides, à verres et à cristaux. Nombre de lasers à cristaux sont désormais à base de grenats artificiels, en particulier le YAG (Yttrium-Aluminium Garnet, $Y_3Al_5O_{12}$) dopés avec d'autres éléments, et en particulier des Terres Rares, ces éléments dopants pouvant déterminer la longueur d'onde et donc la couleur émise.

Les quantités de terres rares nécessitées pour le marché des Lasers sont toutefois marginales par rapport aux quantités demandées des autres applications.

Les pierres à briquet sont historiquement la première utilisation significative des Terres Rares. Ces « pierres » sont composées de ferrocérium, alliage contenant 30% de fer et 70% de mischmétal, lui-même composé de Terres Rares légères peu ou pas séparées, donc de cérium majoritaire, de lanthane, avec parfois des résidus de Pr et Nd et autres. La part de cet usage se réduit au profit de briquets piézoélectriques.

Dans le domaine médical, le gadolinium est en particulier utilisé en imagerie IRM. Certains isotopes radioactifs d'autres éléments des Terres Rares, obtenus artificiellement en laboratoire, sont utilisés pour le traitement de certains cancers, et notamment Sm, Er, Yb et Y.

Dans le domaine de l'énergie nucléaire, le samarium, l'euporium, le gadolinium et le dysprosium sont des absorbeurs de neutrons et sont ainsi utilisés, en faible quantité, dans des barres de contrôle des réacteurs nucléaires.

Dans le domaine de la défense, les diverses applications des Terres Rares citées plus haut (aimants haute performance, optique, lasers, etc.) se déclinent entre autres dans les dispositifs suivants :

- les systèmes de guidage lasers de munitions, et les missiles de croisière ;
- la détection des mines sous-marines ;
- les systèmes de communication ;
- les mécanismes de commande en aviation ;
- les systèmes de radars et sonars ;
- les lunettes de vision nocturne (infrarouge) ;
- les moteurs électriques des missiles ;
- etc.

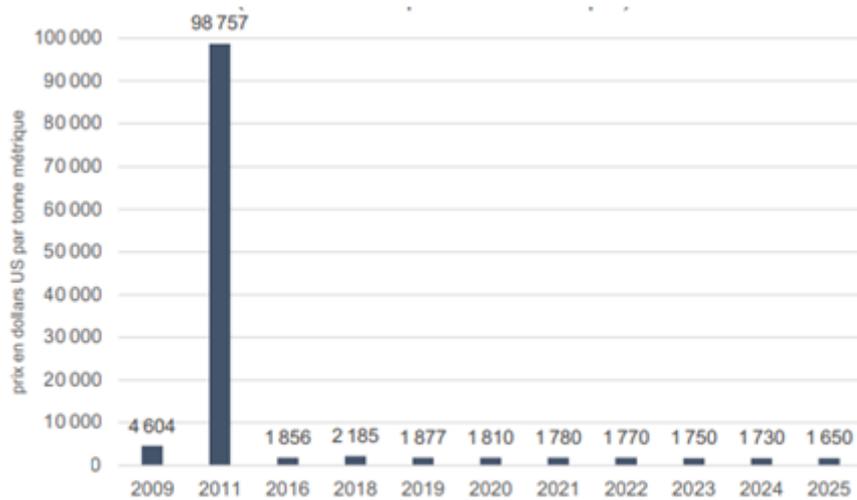
1.7 Le marché des terres rares

Le marché des terres rares est un marché qui connaît une très grande progression, en effet les produits contenant les ETR sont à forte croissance ce qui se traduit par des tensions économiques et parfois géopolitiques. [7] Ce marché a démarré à la fin du 19^{ème} siècle très modestement par l'utilisation du cérium dans les manchons de gaz, jusqu'aux années 70 du 20^{ème} siècle, qui a vu certains ETR ayant des capacités optiques exceptionnelles utilisés en grande quantité pour la fabrication des écrans en couleur et de la technologie laser. En plus d'autres ETR possédant également une aimantation, une résistance dans le temps et une forte capacité de miniaturisation qui en font des éléments très demandés pour la fabrication de nombreux matériels électroniques : haut-parleurs, appareils d'imagerie médicale, générateurs électriques des éoliennes, disques durs d'ordinateurs ou encore des moteurs électriques à très haut rendement. Dans le dossier « Enjeux des géosciences » du BRGM [5], il est constaté que ce secteur tire aujourd'hui l'essentiel de la demande en terres rares, orientée vers 4 éléments en particulier : le néodyme, le praséodyme, et dans une moindre mesure le dysprosium et le terbium (pour les applications de haute performance). C'est une donnée particulièrement importante pour les véhicules électriques ou les nouvelles techniques de production d'énergie comme les éoliennes, dont les moteurs et générateurs doivent être les moins grands et les moins lourds possibles. Les capacités d'un aimant de 100 grammes contenant du néodyme équivalent ainsi à celles d'un aimant classique de 1 kg sans cet élément. Dans le secteur militaire, les terres rares, ajoutées à d'autres métaux, améliorent les systèmes de guidage de missile, les performances de certains blindages ou encore les capacités de détection des sonars. En 2020, la production minière de terres rares était estimée à environ 200 000 tonnes. Cette ressource primaire doit ensuite être affinée. La consommation de terres rares par l'industrie était estimée à 190 000 tonnes pour un marché global de 2,2 milliards de dollars. Ces dix dernières années, pour faire face à leur dépendance ou profiter du marché, plusieurs pays ont décidé de consacrer une partie de leur activité minière à l'extraction de terres rares sur leur territoire. C'est le cas des Etats-Unis avec la réouverture de l'important gisement de Mountain Pass, qui a produit en 2020 près de 38 000 tonnes d'oxydes de terres rares, ou encore de la Birmanie avec une production estimée à 30 000 tonnes. Le monopole de la Chine dans la production primaire se réduit : elle est estimée à 57% du total en 2020 contre 82% en 2017. Néanmoins, La Chine demeure incontournable sur le plan de la transformation grâce à un tissu industriel étoffé sur toute la chaîne de production et une rentabilité très élevée. C'est donc sur ces étapes en aval de la production minière que les autres pays concentrent progressivement leurs efforts, visant à mettre en place des capacités de raffinage compétitives. L'Australie, les Etats-Unis et l'Europe pourraient disposer de telles capacités sur leurs sols à l'horizon 2030. En vingt ans, la consommation mondiale de terres rares a plus que doublé. Elle pourrait augmenter de 8% par an dans les prochaines années en raison de l'augmentation des ventes de voitures électriques, des

plans énergétiques favorisant l'éolien, et de l'extension de l'électronique et de la robotique

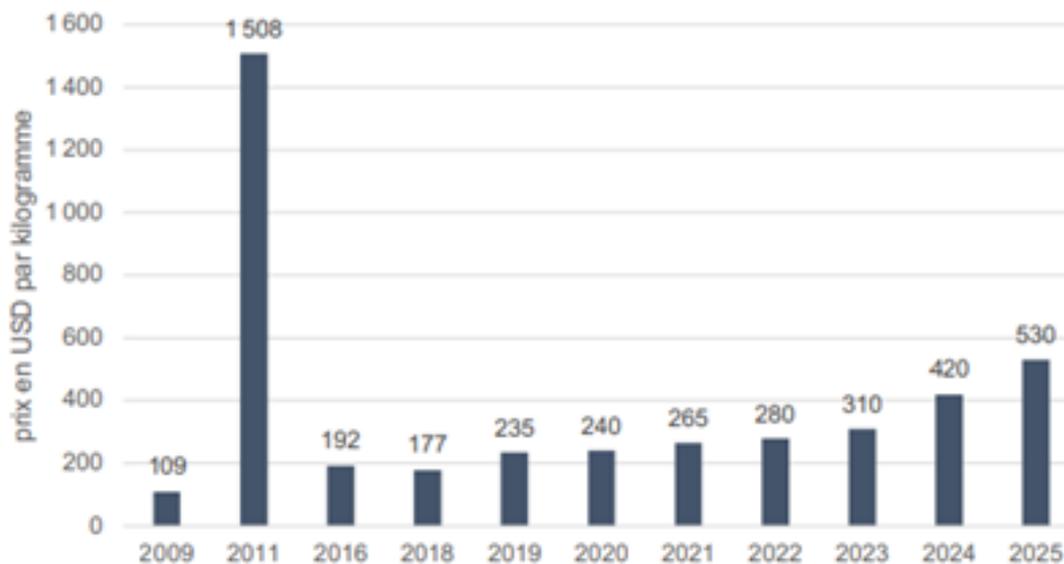
1.8 Le prix des terres rares

Dans sa thèse de bachelor, [8] constate « qu'Il est difficile de regrouper tous les 17 métaux dans un même panier de prix, leur utilisation finale est répartie dans une multitude de secteurs et leur abondance sur terre diffère. Afin de faciliter l'analyse du prix, il est plus simple de faire une comparaison avec deux terres rares : le lanthane (La) qui est une terre rare légère et abondante sur terre et le dysprosium (Dy) faisant partie des terres rares lourdes et peu abondantes. Les Figures 04 et 05 présente l'évolution du prix de ces deux métaux depuis 2009 avec une estimation jusqu'en 2025.



Source : adapté de Stormcrow (2020, p.16)

FIG. 1.6 : Prix de l'oxyde de lanthane dans le monde de 2009 à 2025 (en USD par tonne métrique).



Source : adapté de Stormcrow (2020, p.16)

FIG. 1.7 : Prix de l'oxyde de dysprosium dans le monde de 2009 à 2025 (en USD par kilogramme).

Le fait qu'il est un seul grand producteur mondial : la Chine, a perturbé un moment les prix des éléments de terre rare selon la politique interne de ce pays qui ensuite s'est stabilisé après que d'autres pays ont commencé à exploiter d'autres gisements.

1.9 Problématique des terres rares en Algérie

La recherche minière en Algérie, à travers l'ex-Sonarem (Société nationale de recherche et d'exploitation minière), a été engagée sur le terrain pendant une quinzaine d'années (1967-1982) et cela dans le cadre des programmes d'exploration. Ce qui a permis de localiser, cartographier et de mettre en évidence beaucoup d'indices de minerais et de gisements dans les différents zones de recherche, confectionnant en cela une première banque de données géologiques appréciables, y compris pour les terres rares, dont la présence des premiers indices était identifiée géologiquement dans des sites localisées au Sud du pays. A ce jour l'exploitation des terres rares n'a pas été abordé et cela malgré une forte rentabilité car très recherchées pour leurs hautes performances par l'industrie des nouvelles technologies et celle de l'armement car les conditions de leur extraction font polémique. En effet, les procédés utilisés pour leur traitement génèrent un taux élevé de pollution, avec des répercussions graves et durables sur l'environnement et la santé. Il faut noter également, que les informations recueillies ne prétendaient pas fournir une information exacte sur l'estimation des réserves, qui reste subordonnée à un processus assez laborieux de recherche et d'études d'évaluation assez poussées. Leur niveau de maîtrise n'est détenu actuellement que par certains laboratoires mondiaux, qui ont investi depuis fort longtemps

dans la recherche scientifique en général et la recherche minière en particulier.

1.10 Conclusion

Les terres rares composées d'un ensemble de 17 éléments, ont des caractéristiques spécifiques et sont classées en terres rares légères (TRLE) et en terres rares lourdes (TRLO).

En termes de gisement, les TRLO sont moins abondants que les TRLE et se sont ces TRLO qui sont les plus recherchées.

Les gisements de terre rare sont toujours liés à des minéraux parfois très complexes et l'extraction des ETR de ces minéraux puis leur séparation nécessite plusieurs procédés de traitement et de purification

En général l'industrie extractive, génère des dommages environnementaux tant en phase d'extraction que de transformation et les terres rares n'ont pas exception, de plus les TRLO ont la particularité d'induire également une pollution radioactive liée à leur composition.

Etant indispensables à la fabrication d'appareils et produits de haute technologie, les ETR sont pour certains pays de sécuriser leur approvisionnement. Plusieurs possibilités existent dont l'une d'elle est le recyclage.

En ce qui concerne l'Algérie, compte tenu de l'importance de la maîtrise des ETR pour le développement industriel et technologique, l'exploitation des terres rares sera difficile à réaliser actuellement. En effet, en plus de l'extraction qui est difficile, coûteuse et extrêmement polluante il faudra rajouter l'activité d'exploration des terres rares.

Donc la valorisation des ETR par le recyclage peut être un axe accessible et faisable rapidement en Algérie.

1.11 Définition et explication du principe de fonctionnement de la spectrométrie par fluorescence X

La spectrométrie par fluorescence X ou XRF est une technique analytique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. L'échantillon est bombardé par des photons émis d'un tube à rayon X. Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés. Il s'agit de la phase d'absorption du rayonnement primaire. Les atomes de la matière ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent en état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable. Les électrons des couches plus externes supérieures comblent les couches internes

insaturés, il s'agit de la phase d'émission (faisceau de rayon X secondaire émis). Cette relaxation électronique libère une énergie sous la forme d'un photon caractéristique pour chaque atome et pour chaque transition de chaque atome. Ces photons peuvent être détectés par un compteur qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Du flux de photons reçus, l'analyseur peut aussi déduire en temps réel la concentration correspondante.

1.12 Définition et explication de principe de fonctionnement de la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions et d'un spectromètre de masse quadripolaire qui sépare ces ions en masse. L'échantillon est mis en solution le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6 000 et 10 000 °C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement la plupart des éléments. Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement . Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse.

Chapitre 2

Le Recyclage

2.1 Notion du recyclage

Pour l'industrie, le recyclage est nécessaire et souhaitable afin d'avoir un avantage comparatif à long terme.

Le recyclage est un procédé de traitement des déchets et de réintroduction des matériaux qui en sont issus dans le cycle de production d'autres produits équivalents ou différents.

Pour qu'un objet soit recyclé, il faut qu'il soit collecté, stocké puis traité.

Deux techniques de recyclage pour ce cas vont être employées : mécanique et chimique.

En Algérie, l'organisme chargé de la promotion du recyclage est l'Agence Nationale des déchets (AND) qui a pour mission de promouvoir les activités de tri, de collecte, de transport, de traitement, de valorisation et d'élimination des déchets par l'accompagnement et l'appui des acteurs actifs dans le secteur de la gestion des déchets.

2.2 Déchets d'équipements électriques et électroniques

Les appareils sont récupérés, démantelés, déchiquetés et broyés, au moyen d'une chaîne. Les fragments valorisables sont récupérés sous forme de métaux ferreux, non ferreux, câbles, plastiques , etc.

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ou PEEFV — produits électriques et électroniques en fin de vie, sont une catégorie de déchets constituée d'équipements, fonctionnant à l'électricité ou via des champs électromagnétiques, ainsi que les équipements de production, de transfert et de mesure de ces courants et champs (ordinateurs, imprimantes, téléphones portables, appareils photos numériques, télévisions, etc...).

Le recyclage des cartes électroniques permettra en plus de la récupération des ETR, de récupérer, autant que possible, l'or, le palladium, l'argent, le cuivre, le tantale et le chrome.

2.3 Enjeu économique du recyclage

En général, la production et l'utilisation des métaux jouent un rôle prépondérant dans le développement industriel et économique d'un pays. Le développement d'un processus de recyclage efficace doit être intégré dans la production minière. Le recyclage aura pour objectifs de minimiser les déchets et de valoriser durablement les ressources, le recyclage à une certaine échelle peut ainsi compléter l'approvisionnement actuel des métaux le rendant finalement rentable tout en répondant aux préoccupations environnementales.

2.3.1 Filière de valorisation des métaux ferreux

En Algérie, la filière de valorisation des métaux ferreux et non ferreux est assez développée, elle est alimentée par des origines variées et la récupération se fait directement chez les industriels ou par le biais des entreprises de récupération (grandes et petites).

Le processus de valorisation des métaux ferreux et non ferreux est présenté dans la figure qui suit :

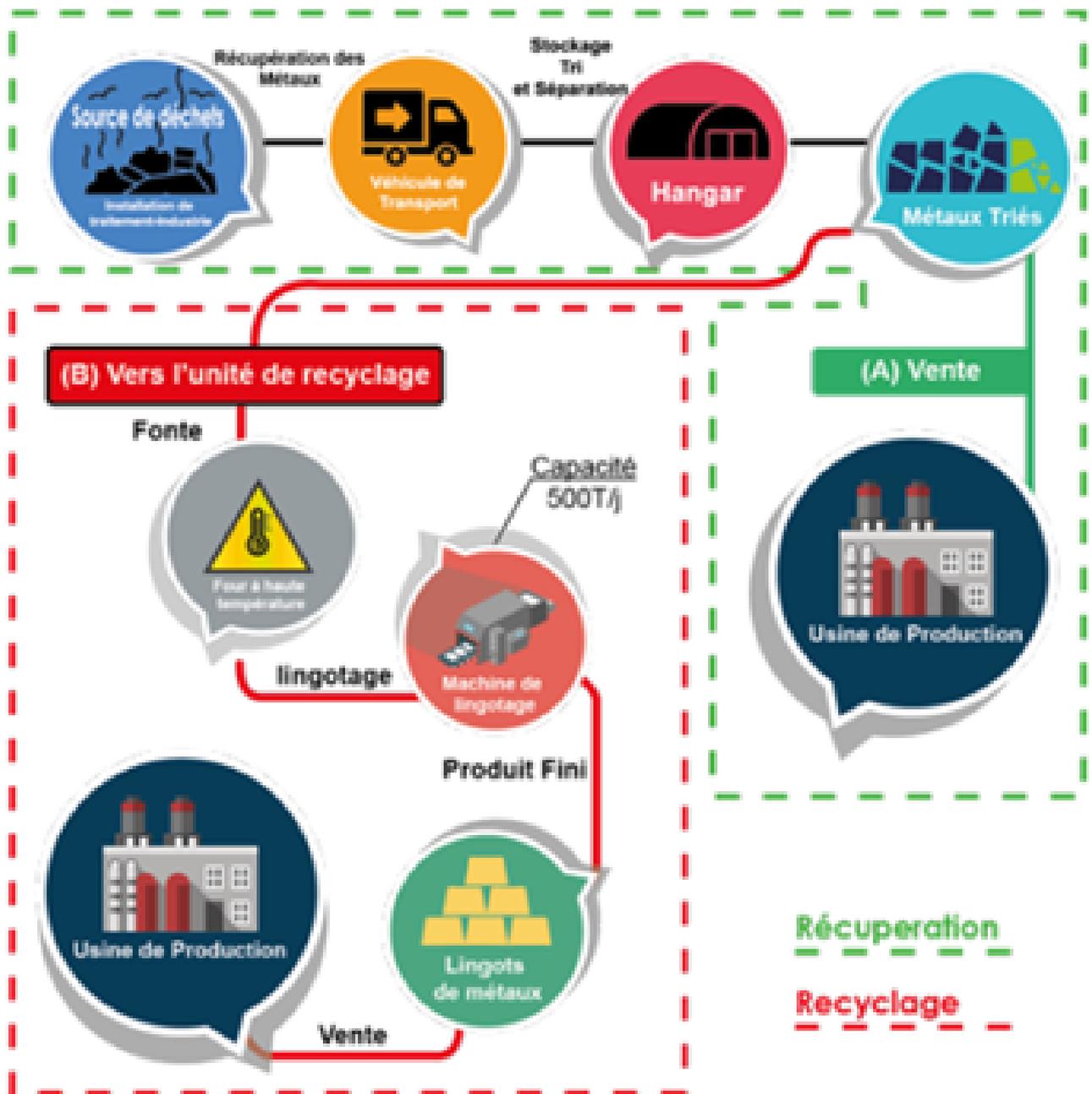


FIG. 2.1 : Le processus de valorisation des métaux ferreux et non ferreux.

Les déchets sont acheminés dans des aires de stockage afin d'être triés selon le type de métal (fer, aluminium, fonte, etc...). ils sont ensuite, conduits et/ou vendus :

- Aux usines de production (A) : c'est la fin de la chaîne de récupération.

- Aux usines de recyclage (B) : c'est le début du processus de recyclage et de transformation. Les métaux triés sont transformés en lingots. Les plus importants transformateurs sont les usines sidérurgiques Tosyali Algérie situé à Bethioua (Oran) et le complexe Sider d'El Hadjar (Annaba).

En Algérie, la filière de valorisation des métaux ferreux avec une quantité annuelle de 628 915 tonnes est la plus importante par rapport aux autres filières, quant à la filière des métaux non ferreux avec une quantité annuelle de 66 392 tonnes est assez conséquente.

Il est a rappeler qu'avant 2013 (démarrage de Tosyali Algérie, une partie des quantités de déchets ferreux récolté au niveau national était exportée et sont arrivée à des pics en 2008 /2009 à 157 000/299 000 tonnes à des prix très bas).

2.3.2 Filière de valorisation des batteries

Une deuxième filière de valorisation est également développée en Algérie, c'est celle des batteries usagées par un recyclage important de ces produits. Cette engouement pour cette filière est dû à une forte demande exprimée pour le plomb qui a eu pour effet d'avoir un nombre assez conséquent de 18 recycleurs de batteries usagées qui assurent la couverture des besoins de 12 fabricants locaux de batteries automobiles. **AND1**

Suite à l'enquête de l'AND, il ressort que la quantité de batteries usagées est de 76 326 tonnes pour l'année 2020, à l'horizon de 2028 la quantité sera de 170 167 tonnes.

Ces dernières années d'autres types de batteries sont utilisées en quantité assez importante dans le marché algérien tels que les secteurs de télécommunication et celui des batteries solaires. Ces types de batterie en générale contiennent des ETR en quantité appréciable

2.4 Le recyclage des terres rares

On a vu précédemment la nécessité des terres rares dans le développement économique et technologique mondial, ce qui a amené une forte demande de ces éléments.

Dans ce contexte, le recyclage des déchets industriels devient une alternative à la substitution des ETR. Cet axe, en Algérie doit faire l'objet d'une politique d'exploitation au même titre qu'une exploitation minière en considérant ce type de déchet comme des « mines urbaines ».[9]

L'objectif du travail de notre thèse est d'aboutir expérimentalement à la faisabilité du processus par des procédés mécaniques, chimique (dissolution en milieu acide) et physiques pour parvenir à l'extraction des ETR.

2.4.1 Développement de la filière de valorisation des terres rares en Algérie

Les ETR sont intégrés dans beaucoup de produits industriels tels que le raffinage de pétrole et de la défense ainsi que des produits de large consommation tels que les ordinateurs et les téléviseurs.

Beaucoup de ces produits se retrouvent en grande quantité sur le marché algérien et leurs déchets sont devenus une mine durable de matières premières. Notre étude a été axée sur les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE).

Les DEEE comprennent 10 catégories comme suit :

- Gros appareils ménagers.
- Petits appareils ménagers.
- Equipements informatiques et télécommunication.
- Matériel grand public.
- Matériel d'éclairage.
- Outils électriques et électroniques.
- Jouets.
- Equipements de loisir et de sport.
- Dispositifs médicaux.
- Instruments de surveillance et de contrôle.

Le rapport établi par l'AND [10], fait ressortir une quantité de déchets de 36 140 tonnes en DEEE pour l'année 2020 et une quantité de 43 371 tonnes à l'horizon 2028 .

Dans ce groupe, il existe plusieurs types d'équipements pouvant contenir des ETR, pour notre cas, on a choisi les ordinateurs et leur carte mère en particulier.

La détermination de la quantité potentielle de déchets de ces équipements se fera uniquement par le calcul des importations annuelles de produits finis et de kits de montage. En effet, il n'existe pas de fabricants sur le marché algérien de ces types de produits autre que les entreprises de montage.

Les déchets actuels existants ressortent des produits informatiques utilisés il y a une dizaine d'années donc le calcul se fera sur la période de 2000 à 2009.[11] Le tableau ci-dessous reprend les importations en tonnage en produits finis et en kits

TAB. 2.1 : Importation des produits du code douanier 8471

Année	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Tonnes	3227	4354	6614	6304	5480	8245	9963	6823	5653	4458

« Code 8471: Machines automatiques de traitement de l'information et leurs unités ; lecteurs magnétiques ou optiques, machines de mise d'informations sur support sous forme codée et machines de traitement de ces informations, non dénommés ni compris ailleurs »
Le cumul de ces données nous donne 61 121 tonnes et nous donne une moyenne annuelle d'environ 6 000 tonnes

2.4.2 Evaluation des déchets de produits informatiques

Les estimations sur la durée de vie des objets ne sont pas statiques et évolue constamment, plusieurs études ont été effectuées dont celle de [12] qui estime que la durée de vie moyenne d'un ordinateur portable était de 4,5 ans en 2000 et de 2 ans en 2005, les hypothèses sur la durée de vie des objets doivent prendre en compte l'hétérogénéité des comportements des consommateurs avec les produits technologiques du quotidien ainsi que la grande disponibilité des nouveaux produits.

Selon le contexte du marché algérien, et tenant compte des considérations citées plus haut, c'est-à-dire une maintenance plus accrue des produits utilisés et un remplacement par de nouveaux produits peu fréquents (prix trop élevé) ; la durée de vie moyenne pourrait se situer entre 5 et 10 ans.

On en déduit, qu'actuellement on peut estimer la quantité annuelle de déchets de produits informatiques à 6 000 tonnes.

Si on estime le poids moyen d'un ordinateur à 3 kilos, ce qui nous donne aux environs 1 700 000 ordinateurs. Si on considère que pour un ordinateur la proportion de terres rares se situe dans les 2,4 grammes, on arrive à une production potentielle annuelle de 4 tonnes de terres rares ce qui n'est pas négligeable pour uniquement les ordinateurs.

2.4.3 Organisation du marché des terres rares

Pour rappel, le nombre de structures de récupération et de recyclage des déchets non dangereux (DND) s'élevait à 444 structures en 2019, tandis que le nombre d'opérateurs de ce domaine était estimé à 4080 durant la même année, selon un document de la même agence.

Chapitre 3

Partie expérimentale

3.1 Méthodologie D'échantillonnage

Pour les besoins de notre étude, deux types d'échantillons ont été prélevés :

- Echantillons de batteries.
- Echantillons de composants d'ordinateur.

3.2 Echantillonnage des matières de batteries usagées

Pourquoi l'échantillonnage des batteries de voiture ?

Plusieurs types de batteries sont utilisés par les différents véhicules et équipements de stockage d'énergie électrique :[13]

- **Batteries au plomb :**

Les batteries plomb-acide usagées sont parfaitement adaptées au recyclage, elles sont également utilisées dans d'autres secteurs tels que le milieu rural, les réseaux de télécommunication, l'énergie électrique, l'énergie solaire et éolienne, les systèmes de stockage d'énergie et autres domaines. Une batterie au plomb se compose des éléments qui sont détaillés sur la figure 07 ci-dessous. Les plaques positives sont formées d'une grille en plomb ou en un alliage de plomb recouverte d'une pâte de plomb métallique poreuse tandis que les plaques négatives sont formées d'une grille en plomb recouverte d'une pâte de dioxyde de plomb (PbO_2), baignant dans une solution d'électrolyte (acide sulfurique).[14]

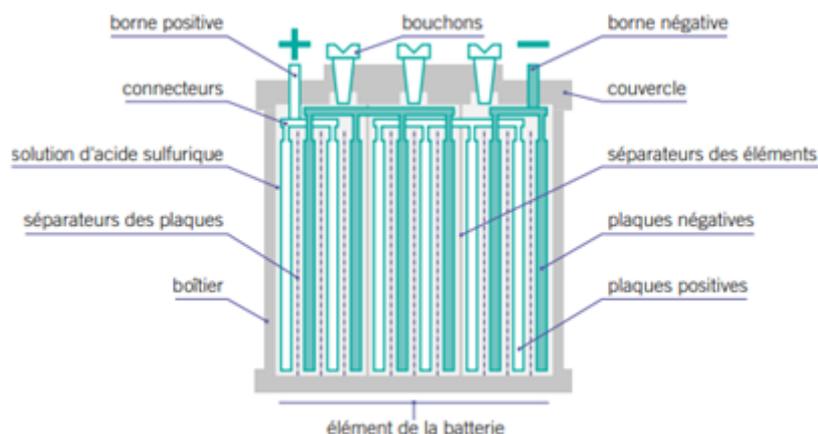


FIG. 3.1 : Composition d'une batterie au plomb.

Une structure de grille de plomb pure n'est pas assez forte et donc d'autres métaux comme l'antimoine, le calcium, l'étain, et le sélénium en petites quantités avec des traces d'ETR est allié pour une résistance accrue et des propriétés électriques améliorées. En règle générale, les batteries au plomb-acide pour les véhicules contiennent en moyenne 7,94 kg de plomb et 5,68 L d'acide sulfurique

- **Batteries à hydrure métallique de nickel (NiMH) :**

Une batterie nickel-hydrure métallique ou NiMH est un accumulateur électrique rechargeable utilisant de l'hydrure métallique et de l'oxyhydroxyde de nickel comme électrodes. Ce type de batterie contient des ETR tel que le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme. Les batteries NiMH sont aujourd'hui le standard pour équiper les voitures hybrides (moteur à combustion + moteur électrique).

- **Batteries lithium-ion :**

La batterie lithium-ion est un accumulateur électrochimique qui utilise le lithium sous une forme ionique, elle libère de l'électricité par échange réversible des ions lithium entre deux électrodes : une anode en graphite et une cathode en oxyde métallique. Cet échange se fait au sein d'un électrolyte liquide. Ces caractéristiques font de cette batterie l'une des meilleures solutions actuelles pour alimenter en électricité les appareils nomades (appareil photo, téléphone mobile) ou les véhicules (voiture hybride, voiture électrique).

Actuellement en Algérie, les batteries à hydrure métallique de nickel et lithium-ion ne sont pas beaucoup utilisées sur le marché, mais la tendance va vers un développement rapide. En effet les secteurs des télécommunications et des énergies renouvelables consommatrice de ces types de batteries sont en plein expansion. Le recyclage de ces batteries est à prévoir dans un avenir proche afin de récupérer les métaux tels que le nickel, l'aluminium, le cuivre, le cobalt, le lithium ainsi que les terres rares (La, Ce, Nd, Pr).

3.2.1 Collecte d'échantillons

L'entreprise choisie pour la collecte de nos échantillons, est la SARL RECIBAT spécialisée dans le recyclage des batteries usagées de véhicules. Cette entreprise, domiciliée à Berriane, dans la wilaya de Ghardaia, a une capacité de production de 600 tonnes par an.

3.2.2 Processus de recyclage

Le processus de recyclage se fait en trois (03) étapes :

- **Etape 01 :** broyage et séparation.

Les batteries usagées sont acheminées pleines de leur acide par des convoyeurs vers un broyeur à marteaux afin d'être broyées et ses éléments séparées. Ensuite, en leurs extrait le plomb sous forme métallique, l'oxyde de sulfate, l'électrolyte et les rebuts de cassage. Lors de cette étape on ne retient que le plomb métallique et l'oxyde de sulfate, l'acide sulfurique est neutralisé.

- **Etape 02** : réduction des éléments.

Le plomb métallique et l'oxyde de sulfate sont traités et fondus à 1600°C par un four rotatif. D'où viens le plomb d'œuvre.

- **Etape 03** : raffinage.

Le plomb d'œuvre est raffiné, épuré et valorisé sous la forme de lingots de plomb.

En général dans les batteries usagées, la plaque positive est composée de dioxyde de plomb (PbO₂) et la plaque négative est composée de plomb (Pb). Quand la batterie est déchargée, les plaques positives et négatives se transforment en sulfate de plomb (PbSO₄). L'électrolyte est une solution diluée de H₂SO₄. Ainsi, le plomb, PbO₂, et le PbSO₄ sont les principaux composants des batteries usagées. Lors de notre visite à cette usine, nous avons prélevé quatre (04) types d'échantillons pouvant contenir des traces des éléments de terre rare :

- Un échantillon de plomb de connexion (cosses) sous la forme solide
- Un échantillon des plaques sous la forme solide
- Un échantillon de matière plastique sous la forme solide
- Un échantillon de l'électrolyte sous la forme liquide.

3.3 Protocole de traitement et de filtration des échantillons

L'échantillon de plaques sous forme solide a été pesé un (01) Kg et observé humide : du faite de la source de son prélèvement, étape 01 précédement décrite. Etant majoritairement composé de plomb et le but étant d'extraire les terres rарres. La flottation inverse fut adopté afin d'éliminer le maximum de plomb dans le but d'enrichir le rejet .

3.3.1 Préparation de l'échantillon

Séchage

L'échantillon a été introduit dans une étuve à 105°C pendant 24h afin d'obtenir un produit sec.

Broyage

L'échantillon a été broyée pendant 30min dans un pulverisateur Fritsh Pulverisette MV46 préalablement nettoyée dans netoyé avec de la silice.



FIG. 3.2 : Pulvérisateur Fritsch Pulverisette MV46.

Séparation granulométrique

L'échantillon broyé est soumis à une séparation granulométrique dans une tamiseuse de type Retsch GmbH Haan AS200 dans un tamis de 160 μ m pendant 5min à une fréquence de vibration constante de 100.



FIG. 3.3 : Tamiseuse de type Retsch GmbH Haan AS200.

3.3.2 Essai de flottation

Afin de réaliser l'essai une masse de 350g a été préparée conformément au protocole. La cellule utilisée est de type Denver, propriété du laboratoire de Minéralurgie de Génie Minier- Ecole Nationale Polytechnique.



FIG. 3.4 : Cellule de flottation DENVER.

On a utilisé la chaux à une concentration de 10%, équivalent, comme régulateur de milieu a fin d'obtenir un Ph allant de 9 à 10;

nous utiliserons la chaux a une concentration de 10% comme régulateur de milieu afin d'augmenter le Ph entre 9 et 10 ;

Après 5mins nous rajoutons une quantité de 0.21ml sulfates de zinc a une concentration de 10% eequivalent à 60g/T comme activant ;

Après 5mins nous rajoutons 0.7ml de xanthates de potassium à une concentration de 20% equivalent à 200g/T comme collecteur du plomb ;

Après 5 mins nous rajoutons une goutte de l'huile de pins comme moussant ;

On attends 1min et on met de l'air comprimé et on procède a la récupération des bulles chargé en plomb.

Après la récupération du plomb on va sécher le minerai flotté ainsi que celui qui est resté dans le bac dans une étuve a 105°C pendant 24h.



FIG. 3.5 : Bulles chargées en plomb.

3.4 Echantillonnage des matières d'ordinateur

Les ordinateurs fixes (PC) utilisés actuellement contiennent des éléments de terre rare au même titre que beaucoup de produits informatiques et de télécommunication tels que les ordinateurs portables, les disques durs, smart phones, les puces électroniques de tous les appareils électroniques ce qui augmente la demande des ETR malgré la faible quantité intégrée dans chaque appareil. Pour notre projet, la recherche d'entreprises de recyclage activant dans le secteur électrique et électronique n'a rien donné, autre que quelques entreprises de collecte et de stockage. Ce qui ne nous a pas permis d'avoir des échantillons disponibles pour nous permettre de les analyser. Pour l'échantillonnage, on a décidé de le faire par nos propres moyens.

3.4.1 Procédé d'échantillonnage des cartes électroniques

Description des cartes électroniques

Une carte électronique (ou carte mère ou circuit imprimé ou PCB, pour printed circuit board) est une plaque qui sert de support pour un ensemble de composants électroniques dans le but de les relier entre-elles à l'aide d'un circuit imprimé. Cette plaque est constituée de plusieurs feuilles de couches de cuivre séparées par un matériau isolant (en général de la résine époxy). Le circuit imprimé est recouvert d'une couche de vernis pour protéger les circuits de l'oxydation et d'éventuels courts-circuits. Le rôle d'une carte électronique est de réaliser un ensemble de fonctions selon l'utilisation de l'appareil.

Matériaux des cartes électroniques

Environ 20% de la masse totale des DEEE correspond aux déchets de circuits imprimés d'ordinateurs. Les composants électroniques recouvrent une large gamme de métaux : aluminium (dans les radiateurs), fer et cuivre (dans les transformateurs), acier inox (dans les éléments de connexion) palladium et tantale (dans les condensateurs), or (dans les microprocesseurs et dans les dépôts de surface des connexions), nickel (dans les résistances), et l'argent rendent ces déchets électroniques économiquement attractifs pour le recyclage. D'autres éléments se trouvent dans les cartes électroniques mais en faible quantité tels que les terres rares Néodyme (Nd), Dysprosium (Dy), Lanthane (La), Scandium (Sc) et l'yttrium (Y). Les plastiques thermo-formables, les résines, les vernis, les électrolytes chimiques et les céramiques complètent ce très large inventaire. Une carte électronique contient environ 40% de résine et de plastique, 30% de fibres de verre et céramique et 30

En ce qui concerne les terres rares, peu de recherches ont été consacrées à ce groupe d'éléments. Pour son développement, l'une des limites de la récupération des terres rares des déchets électroniques et en particulier les cartes électroniques, est la perte élevée de ces éléments lors du prétraitement mécanique des déchets. Donc, lors du broyage des cartes mères notre préoccupation principale a été d'avoir le moins de perte des matières broyées.

3.4.2 Préparation des échantillons

Récolte des déchets d'ordinateur :

Des visites ont été entreprises auprès de plusieurs réparateurs pour la récolte de divers composants d'ordinateurs usagés dont des cartes mères. Ainsi une vingtaine de kilogrammes ont été récoltés.

Broyage des cartes mères

Le broyage des déchets DEEE est réalisé par un outil : le broyeur qui peut être soit ouvert, soit clos hermétiquement. Le broyage consiste à réduire à l'état de morceaux tout produit inséré à l'intérieur.

Il existe plusieurs types de broyeurs, tel que le broyeur à marteaux, à ciseaux et celui à couteaux. Dans notre cas, on doit adapter une machine tournante électrique pour la rendre en machine de broyage.

La machine choisie ; est la meuleuse tronçonneuse portatif CROWN 115mm 600w ct13003. Voir Fig.3.6



FIG. 3.6 : Meuleuse CROWN 115mm 600W ct13003.

Pour confectionner un broyeur de déchets d'ordinateur, un couscoussier usagé a été choisi comme contenant. Il a été percé d'un trou central pour boulonner l'outil broyeur et de trois autres petits trous afin de fixer le couscoussier sur la meuleuse. Pendant l'action de broyage il sera recouvert d'un couvercle .Voir Fig.3.7



FIG. 3.7 : Broyeur.

Le type de broyeur possible pour ce genre de déchets est le broyeur à couteaux. Pour confectionner le couteau, on a pris un disque de découpe de plastique et de bois de la meuleuse en le transformant par cisaillement en un couteau. Ce couteau a été aiguisé des deux cotés latéraux pour facilité le broyage. Voir Fig.3.8



FIG. 3.8 : Couteau du broyeur.

Pendant l'action de broyage, on maintient manuellement le couvercle sur l'ustensile et pour que la poussière ne s'étale pas, on recouvre entièrement cet ustensile par un sachet en plastique.

Pour faciliter le broyage, les composants sont déchiquetés manuellement en petits morceaux et introduit dans cet ustensile.

La poudre obtenue de ce broyage est satisfaisante pour nous permettre d'effectuer son analyse au laboratoire (voir Fig.3.9)



FIG. 3.9 : Carte électronique et déchiquetage manuel.

3.5 Protocole de traitement des DEEE

Dans cette étude nous allons développer deux procédés ou le premier consiste à utiliser l'échantillon directement après son broyage et le deuxième consiste à faire une préparation mécanique de celui-ci.

3.5.1 Premier procédé

Dans ce procédé nous allons utiliser deux attaques chimiques : acide et alcaline.

Attaque acide :

Un volume de 20ml d'acide sulfurique de 95% de pureté a été mis dans un bécher auquel une masse de 10g de notre échantillon est ajoutée. Pour une durée de 1h La température a été réglée à 250°C. A la fin de la lixiviation une pâte sera obtenue, à laquelle rajouter de l'eau pour ensuite procéder a une filtration. Le résidu sera récupéré et séché afin d'être analysé.

Le lixiviat a été titré avec du NaOH a 1mol/l pour ramener le Ph a 2.3 pour précipiter nos éléments de terres rare.[1]

Afin de récupérer le précipité une centrifugation à 3000tr/min pendant 10min a été faite en premier lieu. Un deuxième essai a été fait changeant seulement le temps de centrifugation qui a été ramené à 30min. Le précipité est récupéré, séché et analysé.

Attaque alcaline :

Un solution de 100ml d'hydroxyde de sodium a 70% sera préparé. Pour cela une masse de 70g de NaOH a été mise dans une fiole et remplie avec de l'eau distillé jusqu'au trait de jauge

Une masse de 10g de notre échantillon de cartes mères a été mis dans un bécher auquel un volume de 20ml de la solution d'hydroxyde de sodium a été rajouté. La solution est mise à une température de 150°C pendant 3h, puis filtrée à l'aide d'une pompe pour être ensuite analysée. Le résidu de la filtration est récupéré et séché.

le précepité est récupéré en ajoutant de l'eau chaude .

3.5.2 Deuxième procédé :

Préparation de l'échantillon :

- Broyage :

Le pulvérisateur de type Fritsch Pulverisette MV46 a été nettoyé pendant 15mins avec de la silice afin de décoller toutes les particules sur les parois de celui-ci pour ensuite broyer pendant 30 min l'échantillon préalablement mentionné plus haut. Voir Fig.3.10



FIG. 3.10 : Broyage intermédiaire et poudre.

- Analyse granulométrique :

L'échantillon pulvérisé a été tamisé à 200 μm à l'aide d'une tamiseuse de type Retsch GmbH Haan AS200 pendant 5 minutes à une fréquence de vibration constante de 100

- Séparation magnétique

Les particules inférieures à 200 μm ont été prises pour les faire passer dans le séparateur magnétique. Dans cette séparation, l'ouverture du clapet et l'intensité du courant ont été variés afin de choisir les paramètres qui nous donnent le meilleur rendement de séparation. Une masse de 40 g de notre échantillon a été injectée dans le séparateur.

- Intensité 2A ouverture 1

- M non-magnétique=35.5g M magnétique=4.5g

- Intensité 7A ouverture 2

- M non-magnétique=31.8g M magnétique=8.2g

Avec l'intensité de 7A et la 2^{ème} ouverture un résultat plus efficace a été obtenu car dans notre expérience la lixiviation sera faite avec l'échantillon non-magnétique.



FIG. 3.11 : Séparateur magnétique.

Préparation de la solution

Le laboratoire dispose de l'acide sulfurique à une pureté de 95%, donc pour avoir une solution de ce dernier à 2mol/l le calcul de sa concentration a été fait grâce à la formule suivante :

$$C = (10 \times P \times d) / M$$

- P : la pureté
- D : la densité
- M : la masse molaire

Le résultat obtenu est de 18.44mol/l. Afin d'avoir une solution de 200ml à 2mol/l une dilution de ce dernier a été faite. Pour avoir le volume à prélever il a fallu utiliser la formule suivante :

$$C_1 V_1 = C_2 V_2$$

Après calcul, le volume à prélever est 5.4ml qui sera mis dans une fiole de 200ml et remplie jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillé. Pour le peroxyde d'hydrogène elle est déjà à 30%. Un volume de 20ml d'acide sulfurique dilué et 20ml de peroxyde d'hydrogène ont été mis dans chacun des 2 béchers.

Lixiviation

Une masse de 10g d'échantillon et une agitation pendant 3h à une vitesse de 150tr/min ont été mis dans chaque bécher. Après 1h un volume de 10ml d'acide est rajouté à l'un des échantillons afin de comparer le pourcentage de dissolution des terres rares. Après la fin des 3h une filtration des deux solutions a été faite à l'aide d'une pompe sous vide. Les 2 résidus seront séchés et analysés plus tard.

Afin d'étudier l'efficacité du processus nous allons jouer sur la quantité de l'acide sulfurique et sur le temps de lixiviation.

Un volume de 80ml d'acide sulfurique et 20ml de peroxyde d'hydrogène sont mis dans chacun des deux béchers.[15]

Une masse de 10g d'échantillon et une agitation à une vitesse de 150tr/min a été rajoutée pour chacun des béchers. La lixiviation va durer 3h.

Après que les 3h sont terminés on procède à une filtration à l'aide d'une pompe pour récupérer le lixiviat. On obtiendra une solution A et une solution B.

On reprend les culots et on leur refait le même processus pendant trois autres heures et on refiltre encore une fois.

Le culot de la solution A nous donne la solution D et celui de la solution B nous la solution C.

Afin d'étudier l'efficacité de cette lixiviation on va garder le même processus avec les mêmes concentrations et on va jouer sur le volume de l'acide sulfurique. Cette fois nous allons utiliser 80ml.



FIG. 3.12 : Pompe de filtration.

Chapitre 4

Résultats et discussion

4.1 Introduction

Les différents résultats obtenues lors de l'expérimentale ainsi qu'une partie des échantillons primaires ont été analysés, deux types d'analyse ont été retenus dont l'objectif est de pouvoir détecter les terres rares, la spectrométrie par fluorescence X et la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

4.2 Résultats des analyses

Dix échantillons ont été envoyés au laboratoire : INCC pour l'analyse au spectromètre de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) les résultats sont analysés et discutés dans ce qui suit :

- Figure 4.1 et 4.2 : sont les résultats de la partie magnétique et non magnétique
- Figure 4.3 et 4.4 : sont les résultats de l'attaque acide et de l'attaque basique du premier procédé
- Figure 4.5, 4.6 et 4.7 : sont les résultats du deuxième procédé
- Figure 4.8 : est le résultat de flottation
- Figure 4.9 et 4.10 : sont les précipités de l'attaque basique et celui du deuxième protocole à 20ml d'acide sulfurique

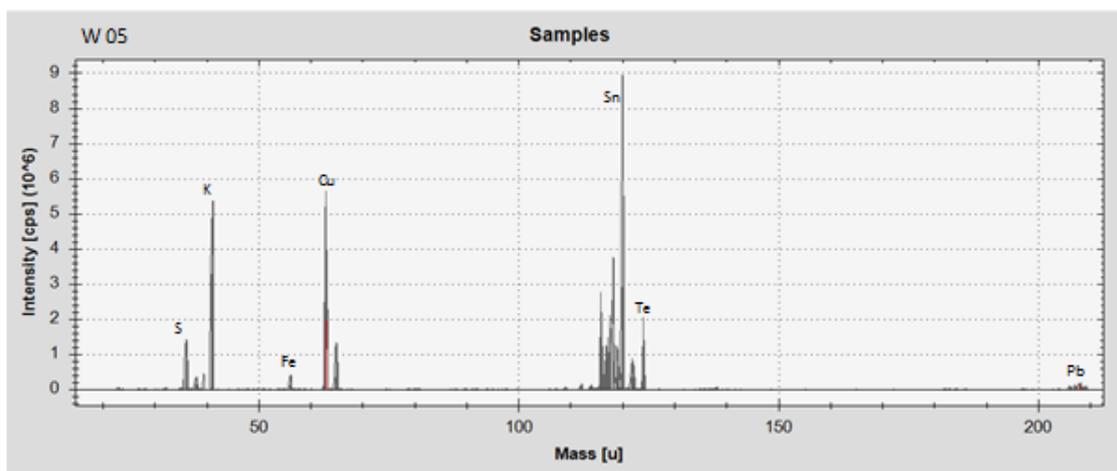


FIG. 4.1 : Résultats d'analyse de l'échantillon W05

W 04 et W05 représentant les échantillons primaires des cartes après traitement mécanique et séparation magnétique, le premier étant la partie magnétique et le deuxième la partie non magnétique. Nous remarquons l'absence de terre rare dans les deux parties, ceci est facilement explicable par l'absence de standards pouvant détecter ces derniers et du

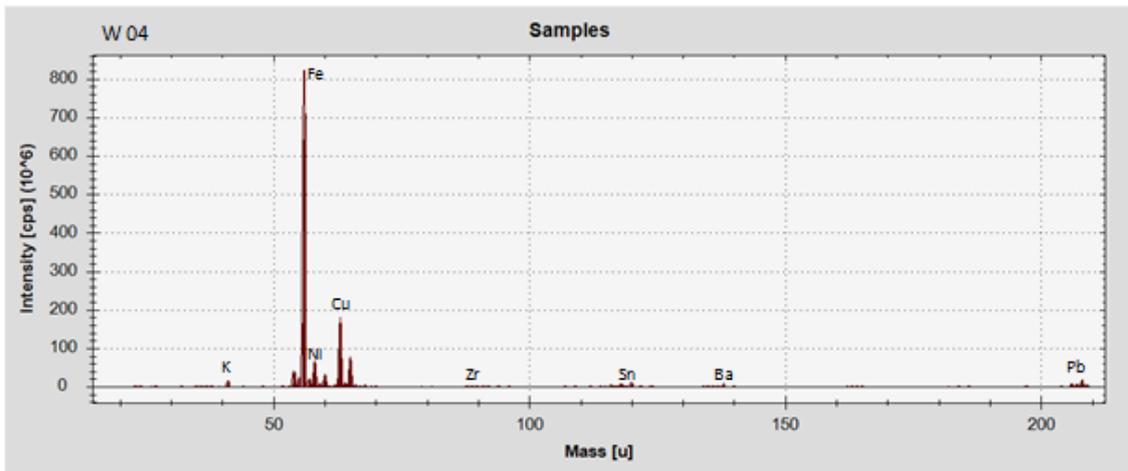


FIG. 4.2 : Résultats d'analyse de l'échantillon W04

fait de la forte concentration des métaux de base, car par la suite les résultats confirment la présence de l'yttrium et du cérium, dans les solutions de lixiviation et des précipités obtenue à partir de ces mêmes échantillons.

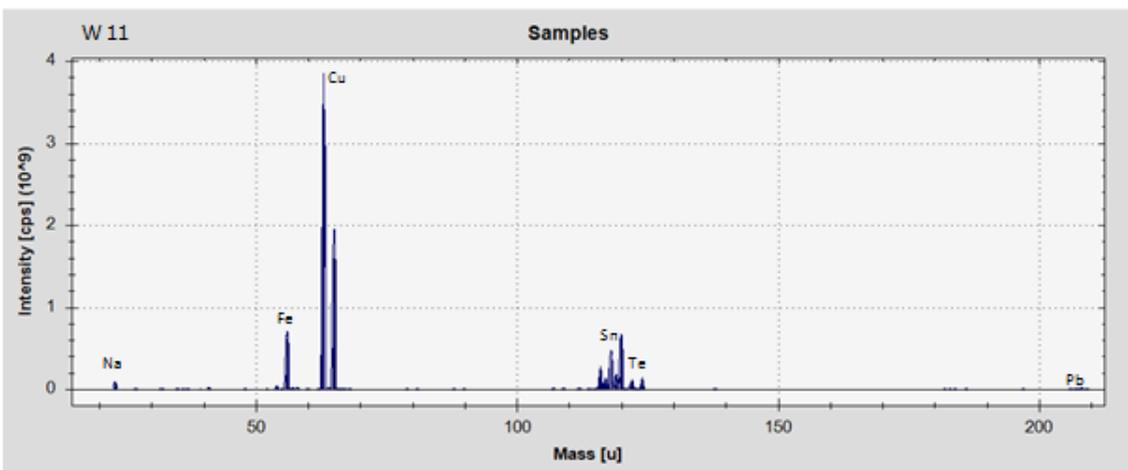


FIG. 4.3 : Résultats d'analyse de l'échantillon W11

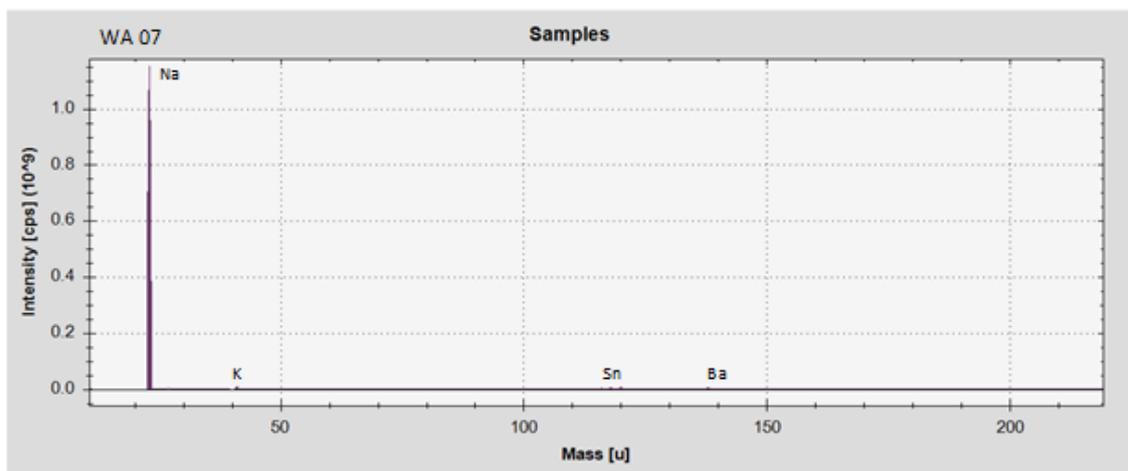


FIG. 4.4 : Résultats d'analyse de l'échantillon WA07

W11 ET WA07 représentant les résultats de l'attaque acide et de l'attaque basique du premier protocole respectivement. Nous pouvons observer la différence des éléments absorbés lors de la lixiviation, l'acide sulfurique est mieux adapté pour la récupération du fer ainsi que cuivre mais aussi de l'étain et du tellure cependant l'attaque basique a fait ressortir majoritairement le sodium. L'absence des terres rares peut être justifiée, le protocole étant spécifique aux minerais de monazite [1], donc non adapté aux cartes électroniques. Et du fait du calibrage de l'appareil.

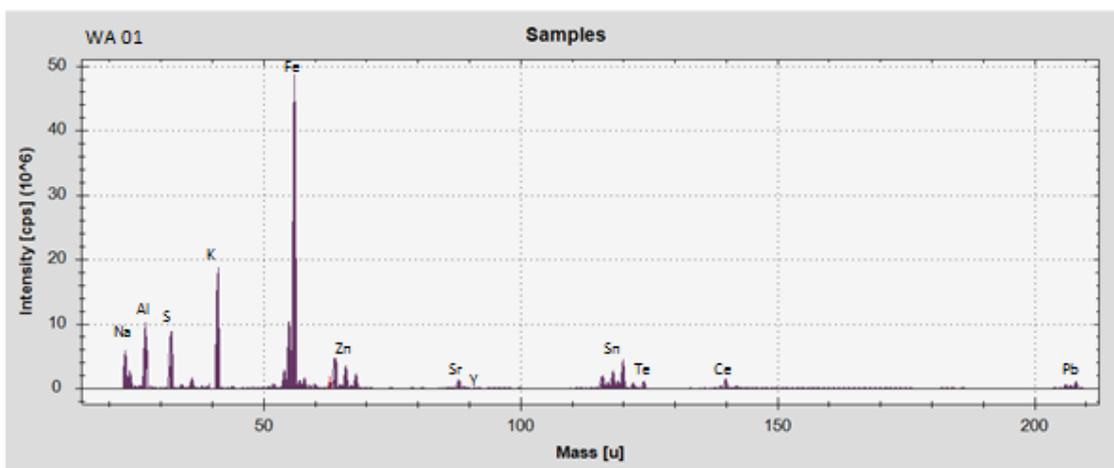


FIG. 4.5 : Résultats d'analyse de l'échantillon WA01

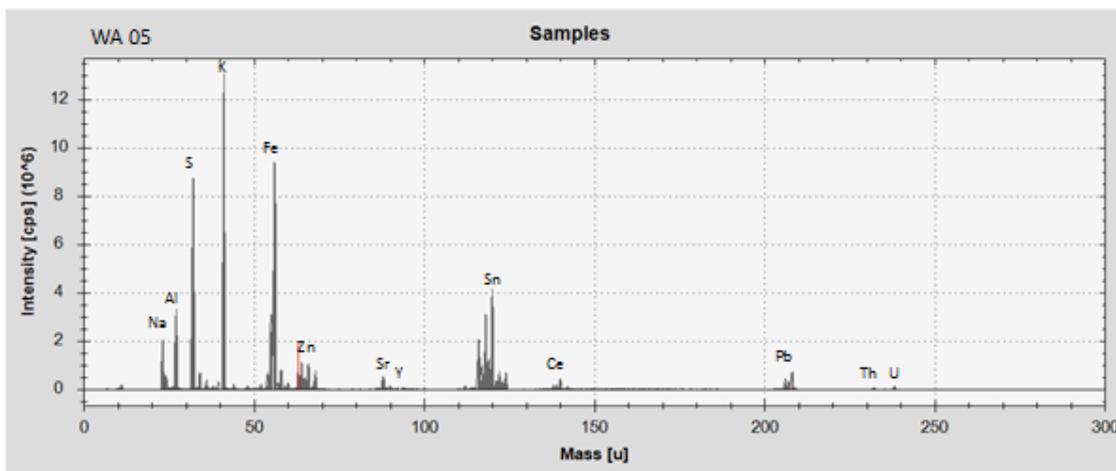


FIG. 4.6 : Résultats d'analyse de l'échantillon WA05

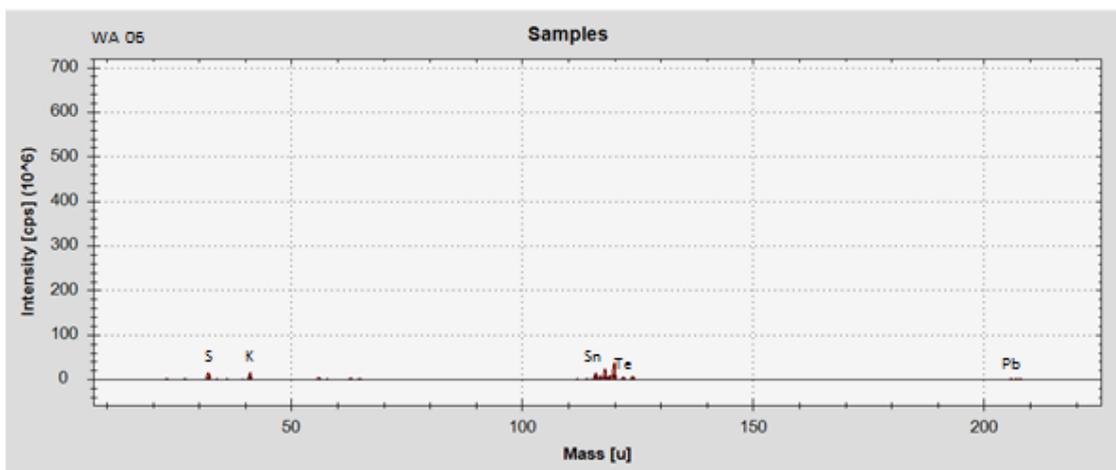


FIG. 4.7 : Résultats d'analyse de l'échantillon WA06

WA01, WA05 et WA06 représentant les résultats du deuxième protocole adapté aux ressources secondaires [16]. Seule la concentration de l'acide sulfurique varie. Le premier avec une concentration de 20ml d'acide, le deuxième avec 80ml et le dernier : une lixiviation du résidu du deuxième. Les résultats observés pour la double lixiviation : WA05 et WA06 est que la deuxième opération est très peu efficace sauf pour le soufre et le tellure. En comparant les résultats de la variation de concentration entre WA01 et WA05 on remarque que 80ml est plus efficace que 20ml, Sauf pour les terres rares ou aucune différence n'est à observer.

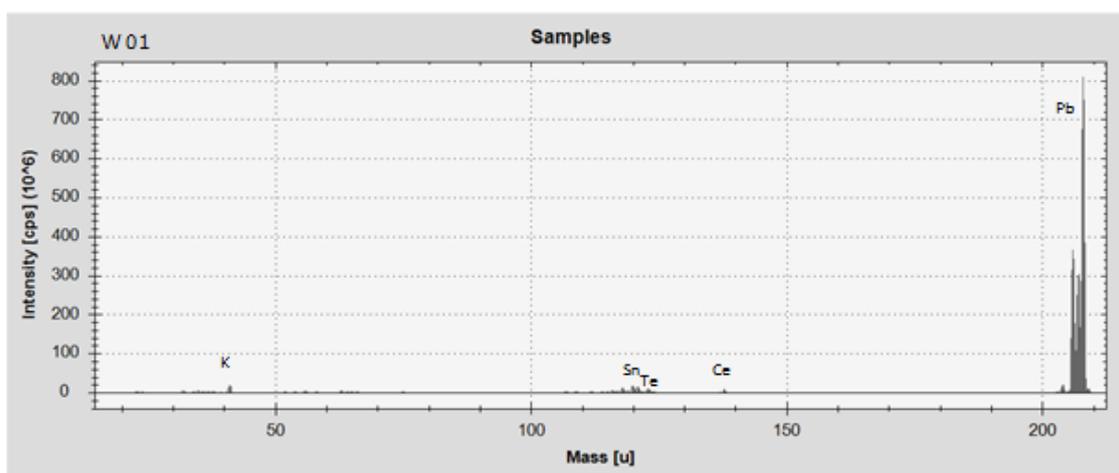


FIG. 4.8 : Résultats d'analyse de l'échantillon W01

W01 représente le rejet de flottation. Nous avons effectué une flottation inverse dans le but est d'extraire le plomb, étant le composants majoritaire des batteries, des tests reste a faire pour déterminer les paramètres optimaux pour la séparation du plomb. Le cérium à été détecté, ce qui prouve l'existence des terres rares dans l'alliage utilisé pour les grilles de batterie au plomb.

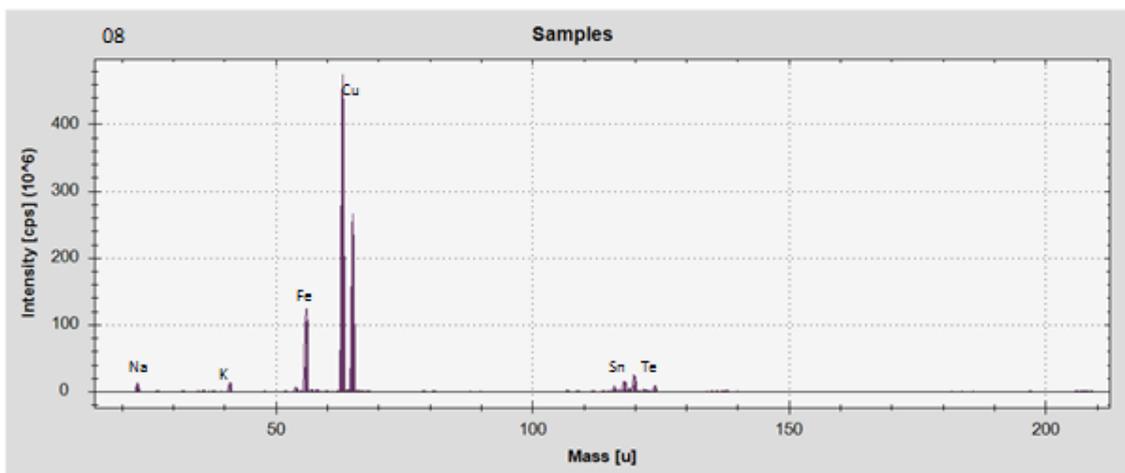


FIG. 4.9 : Résultats d'analyse de l'échantillon 08

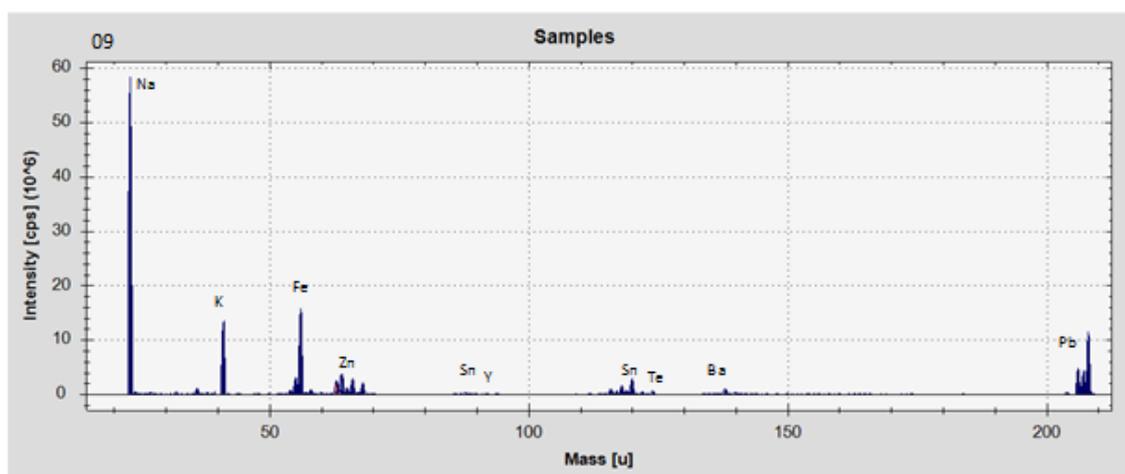


FIG. 4.10 : Résultats d'analyse de l'échantillon 09

Les échantillons 08 et 09 représentent les précipités de l'opération de lixiviation, l'échantillon 08 est celui provenant de l'attaque basique, tandis que le 09 provient de l'essai de lixiviation à 20ml d'acide sulfurique, du deuxième protocole. Nous constatons que les différences des résultats d'analyse par ICP-MS sont pour le sodium et le cuivre. Cependant, l'attaque basique a été la plus favorable pour sodium inefficace pour le cuivre. Concernant les terres rares, l'yttrium a été détecté dans l'échantillon 09, qui correspond au premier protocole.

Trois autres échantillons en été envoyé au laboratoire pour l'analyse au spectromètre par fluorescence X les résultats sont analyser et discuter dans ce qui suit :

TAB. 4.1 : Résultats d'analyses XRF

Elément	Teneur pour l'échantillon 1	Teneur pour l'échantillon 2	Teneur pour l'échantillon 3
As	<LOD	<LOD	<LOD
Ni	614,3	451,3	360,2
Pb	1909,9	1926,4	1650,4
Hg	<LOD	<LOD	<LOD
Cr	<LOD	545,8	<LOD
Se	<LOD	<LOD	<LOD
S	<LOD	22307	27092,9
Ti	<LOD	<LOD	<LOD
V	<LOD	<LOD	<LOD
Mn	1687,2	273,68	<LOD
Fe	4457,7	3172,6	1343,6
Co	<LOD	<LOD	<LOD
Cu	959556,48	141747,6	193381,4
Zn	884,4	378,5	273
Rb	5237,7	5308,1	4574,2
Sr	508	404,3	227,4
Zr	446,8	552,8	319,2
Mo	<LOD	<LOD	<LOD
Th	<LOD	<LOD	<LOD
W	<LOD	<LOD	<LOD
Au	1345,3	1347,3	1212,6
U	<LOD	<LOD	<LOD
Cd	<LOD	<LOD	<LOD
Pd	<LOD	<LOD	<LOD
Ag	<LOD	<LOD	<LOD
Sn	16971,2	14483,4	17344,2
Sb	245	149,6	<LOD
Nb	<LOD	<LOD	<LOD
Bi	4697,2	4584,7	4009,2
Hf	<LOD	<LOD	<LOD
Ta	<LOD	<LOD	<LOD
Re	<LOD	<LOD	<LOD
Mg	<LOD	<LOD	<LOD
Al	20804,2	12228,7	<LOD

Si	44677,6	35357,1	26062,4
P	<LOD	<LOD	1781,1
Cl	368243,03	370355,1	347281

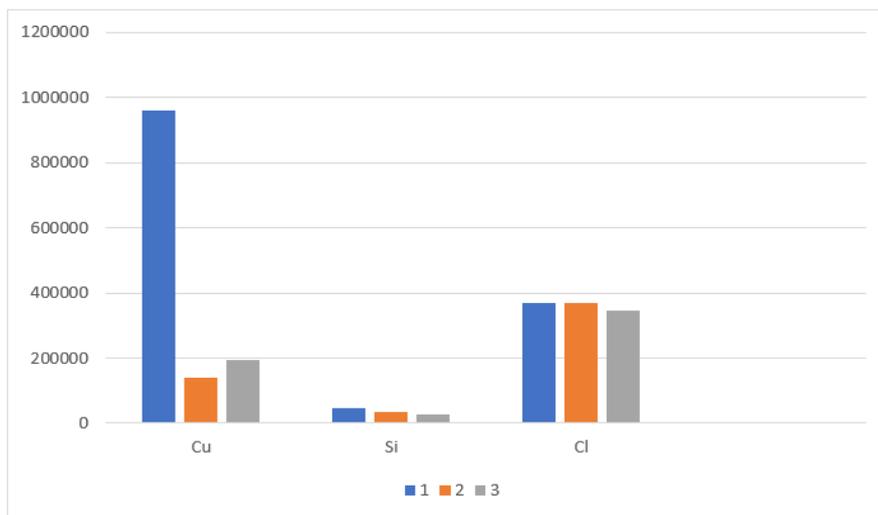


FIG. 4.11 : les principaux éléments détectés

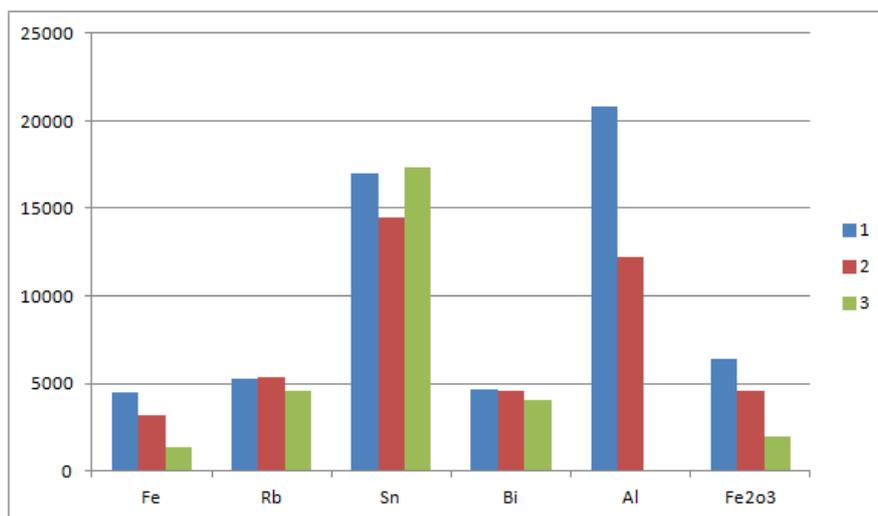


FIG. 4.12 : les éléments secondaires

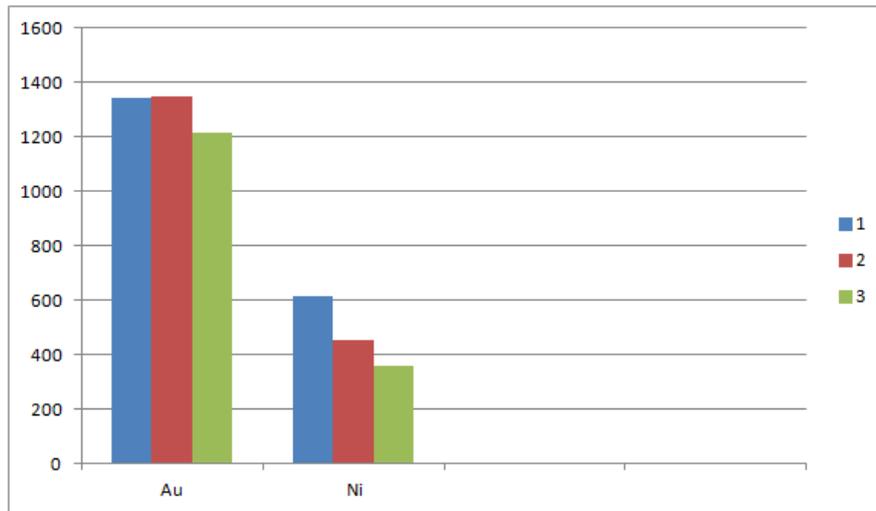


FIG. 4.13 : les métaux précieux détectés

Dans les figures 4.11, 4.12 et 4.13, la barre en bleu représente le produit non magnétique issu de la séparation magnétique, tandis que les 2 et 3 sont les résidus des opérations successive de la lixiviation. .

Nous remarquons des distributions cohérentes ; l'échantillon 1 qui n'a subi aucun traitement chimique à des proportions toujours plus élevés aux autres, ce qui prouve l'efficacité de l'opération de lixiviation.

Les éléments en jaune sont en quantité majoritaire car présent dans la composition principale des cartes électronique, ainsi que pour les éléments en vert qui sont des matériaux secondaire dans leur composition et ceci justifie leur forte concentration. Les éléments en gris représentent les métaux précieux qui sont présent en des concentrations appréciables, rendant l'opération de recyclage plus judicieuse.

Les terres rares n'ont pas été détectées, leur absence totale assez peu probable [17], peut être due à l'appareillage manquant des éléments nécessaires à la détection du groupe des ETR.

Conclusion générale

Les terres rares sont devenues un enjeu industriel et politique très important, même que certains pays ont repris leurs activités d'extraction.

L'USGS indique que l'on peut trouver des terres rares dans les sous-sols du Brésil, de la Russie, de l'Inde, de l'Australie et des pays de l'Asie du Sud-Est.

Depuis 2010, des projets d'exploration ont été lancés au Canada, en Afrique australe, au Kazakhstan ou encore au Groenland.

Pendant longtemps, la Chine a occupé et occupe une position quasi monopolistique et cela grâce à l'adoption en 1980, d'une politique volontariste de développement des terres rares par l'exploration et l'exploitation de mines de terres rares ainsi que attirer les entreprises étrangères disposant d'un savoir-faire technologique en matière de transformation. Ce qui a constitué une réussite industrielle pour la Chine

D'autres pays tel que le Japon et dans le cadre du « Plan de Développement des Ressources Énergétiques et Minérales de l'Océan », leurs chercheurs ont trouvé un dépôt d'environ 6,8 millions de tonnes de terres rares, se situant à 2000 kilomètres à l'Est de Tokyo. Un autre projet encore plus ambitieux : trouver des terres rares sur la Lune.

L'on voit de ce qui précède, toute l'importance accordée à la maîtrise des techniques de traitement et d'exploitation des terres rares.

L'Algérie, ne disposant pas actuellement de ressources minières exploitables et pour ne pas être en position de vulnérabilité pour la production et le développement des entreprises consommatrices des terres rares doit mêler intérêts industriels et efforts de recherche dans un même objectif.

L'objectif immédiat réalisable, va être la valorisation des terres rares par le recyclage des déchets des matériels et appareillages contenant des ETR.

En espère que notre projet de fin d'étude « Valorisation de terres rares contenues dans les déchets des équipements électriques et électroniques » déclenchera le démarrage d'une filière de valorisation des ETR au même titre que les filières de valorisation des déchets de métaux ferreux et celui des batteries usagées, présentées lors de cette étude.

La partie collecte et stockage pour cette future filière peut être effective rapidement en utilisant et adaptant le circuit déjà existant par les autres filières. La partie traitement

et séparation des ETR objet de notre travail s'est déroulé comme suit ;

- Echantillonnage des déchet

Pour les batteries : les échantillons ont été pris directement du process industriel ;

Pour les cartes électroniques : collecte des ordinateurs usagés, retrait des cartes électroniques, broyage et échantillonnage en poudre ;

- Traitement des échantillons
- Analyses
- Résultats

Les résultats des analyses issus des cartes électroniques, ont fait ressortir l'existence de quantité assez conséquente de métaux (Cu, Al, Au, Fe,...) mais pour les ETR existant en infime quantité n'ont pas pu être détectés par la spectrométrie par fluorescence X, Cependant lors de l'analyse par la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), les ETR ont été détectés.

La teneur réel en ETR, ainsi que l'étude des autres composants de la catégorie des DEEE, pouvant contenir des terres rares reste à approfondir pour l'optimisation des mines urbaines.

Ce qui nous amène à accorder un intérêt particulier au recyclage et à la valorisation des terre rares pour leur développement en Algérie.

Bibliographie

- [1] J. FLAHAUT, *LES ELEMENTS DES TERRE RARES*. MASSON ET Cie, 1969.
- [2] K. BINNEMANS et AL, “Recycling of rare earths : a critical review”, *Journal of Cleaner Production*, 2013.
- [3] MESPLEDE, *LES NOUVEAUX Précis*. Bréal, 2003.
- [4] ———, *GLOSSARY OF TERMS USED IN PHYSICAL ORGANIC CHEMISTRY*. Pure Appl, 1994.
- [5] BRGM, *Ressources minérales : les terres rares*. 2021.
- [6] Y. DUBOSC, “Les Terres rares à l’aube du XXI^e siècle”, *Chimie Paris*, 2011.
- [7] P. HETZEL et D. BATAILLE, “Les enjeux stratégiques des terres rares et des matières premières stratégiques et critiques”, *L’office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et technologiques.*, 2016.
- [8] F. FERREIRA DA COSTA, “Le quasi-monopole de la Chine sur le marché des terres rares et ses conséquences sur les relations commerciales et financières avec les États-Unis.”, mém. de mast., Haute École de Gestion de Genève (HEG-GE), 2020.
- [9] A. GELDRON, *Métaux stratégiques : la mine urbaine française. Annales des Mines - Responsabilité et environnement » 2016/2 N° 82 | pages 67 à 73*. 2016.
- [10] A. N. D. DÉCHETS, *Rapport sur l’état de la gestion des déchets en Algérie*. 2021.
- [11] *Source CNIS (centre national de l’informatique et des statistiques des Douanes)*.
- [12] W. ROLF, “Global perspectives on e-waste”, *Environmental Impact Assessment Review*, 2005.
- [13] P. MESHARAM et AL., “). Perspective of availability and sustainable recycling prospects of metals in rechargeable batteries. Resources Policy volume 60 page 9–22”, *16th International Conference on Environmental Science and Technology*, 2019.
- [14] *Source Programme des Nations Unies pour l’Environnement*.
- [15] A. MARRA, A. CESARO1 et V. BELGIORNO1, “Recovery opportunities of valuable and critical elements from WEEE treatment residues by hydrometallurgical processes”, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019.

- [16] K. BINNEMANS et AL, “Recovery opportunities of valuable and critical elements from WEEE”, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019.
- [17] A. GONZALEZ-BAEZ et AL., “Characterisation of Rare Earth Elements in Waste Printed Circuit Boards (WPCBs) and their bioleaching potential”, *16th International Conference on Environmental Science and Technology*, 2019.