



**HAL**  
open science

## Phyto-extraction des terres rares à partir de résidus de bauxite modifiés

Blanche Collin, Tao Celce, Youssef Lamwati, Claire Lallemand, Perrine Chaurand, Catherine Keller, Stéven Criquet, C. Levard

### ► To cite this version:

Blanche Collin, Tao Celce, Youssef Lamwati, Claire Lallemand, Perrine Chaurand, et al.. Phyto-extraction des terres rares à partir de résidus de bauxite modifiés. Séminaire annuel de restitution de l'OHM-BMP 2022, OHM-BMP, May 2022, Rousset, France. hal-03695121

**HAL Id: hal-03695121**

**<https://hal.science/hal-03695121v1>**

Submitted on 14 Jun 2022

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

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

# Phyto-extraction des terres rares à partir de résidus de bauxite modifiés

Blanche Collin, Tao Celce, Youssef Lamwati, Claire Lallemand, Perrine Chaurand,  
Catherine Keller, Steven Criquet, Clément Levard



# Transition énergétique

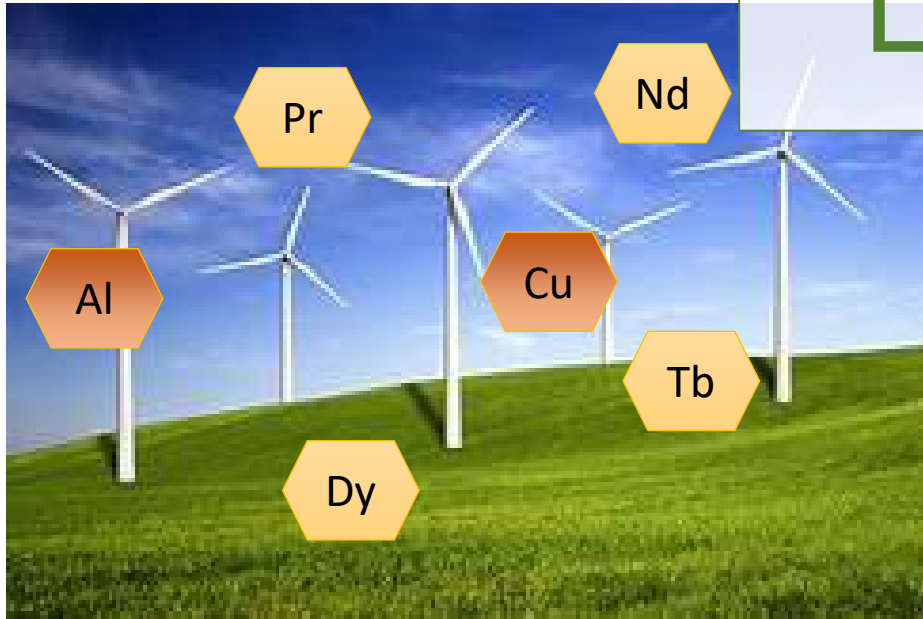




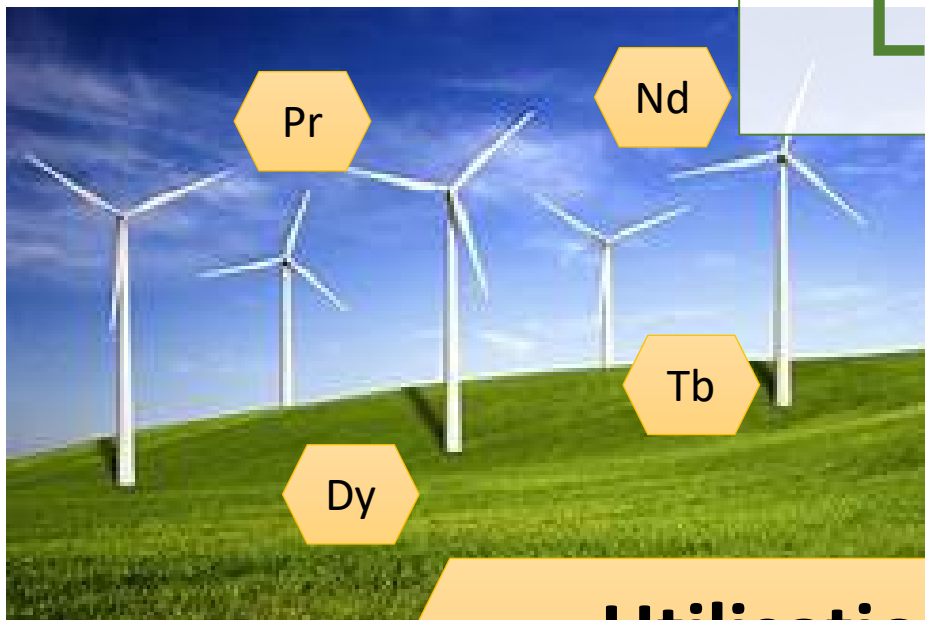
# Transition énergétique & numérique



# Les métaux !



# Les métaux !



**Utilisation croissante des terre rares**





# Les voitures électriques et hybrides peuvent contenir de 9 à 11 kg<sup>1</sup> de terres rares

(Deux fois la quantité trouvée dans les voitures à essence)

Additif au carburant diesel  
**Cérium**  
**Lanthane**

Pile hybride NiMH  
**Lanthane**  
**Cérium**

Convertisseur catalytique  
**Cérium/Zirconium**  
**Lanthane**

Plus de 25 moteurs électriques partout dans le véhicule  
**Aimants de Nd**

Phares  
**Néodyme**

Pare-brise anti-UV  
**Cérium**

Vitres et miroirs  
Poudre à polir  
**Cérium**

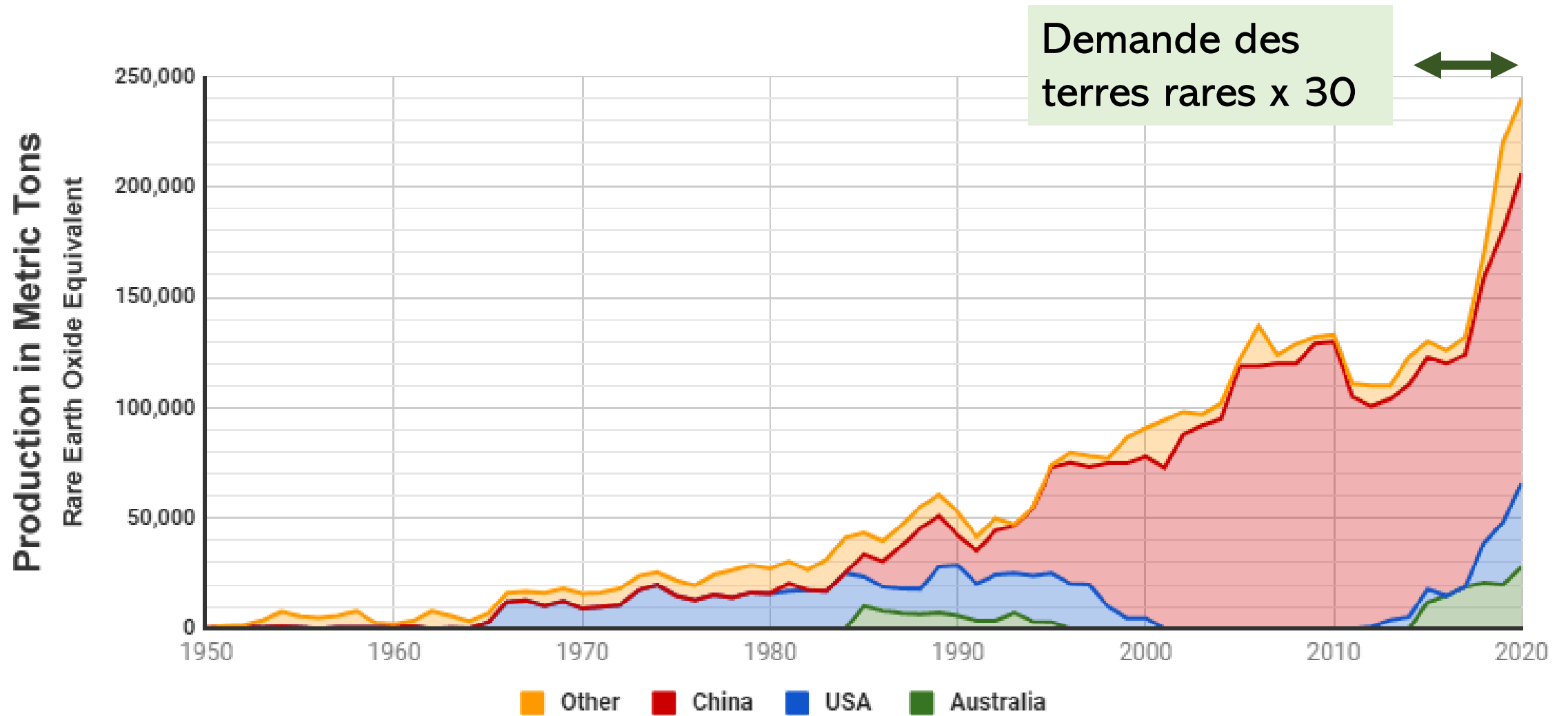
Écran ACL  
**Europium**  
**Yttrium**  
**Cérium**

Capteurs des composants  
**Yttrium**

Moteur et générateur électrique hybride  
**Néodyme**  
**Praséodyme**  
**Dysprosium**  
**Terbium**

<sup>1</sup>Source : « The Race for Rare Metals », The Globe and Mail, 16 juillet 2011

# Production des terres rares



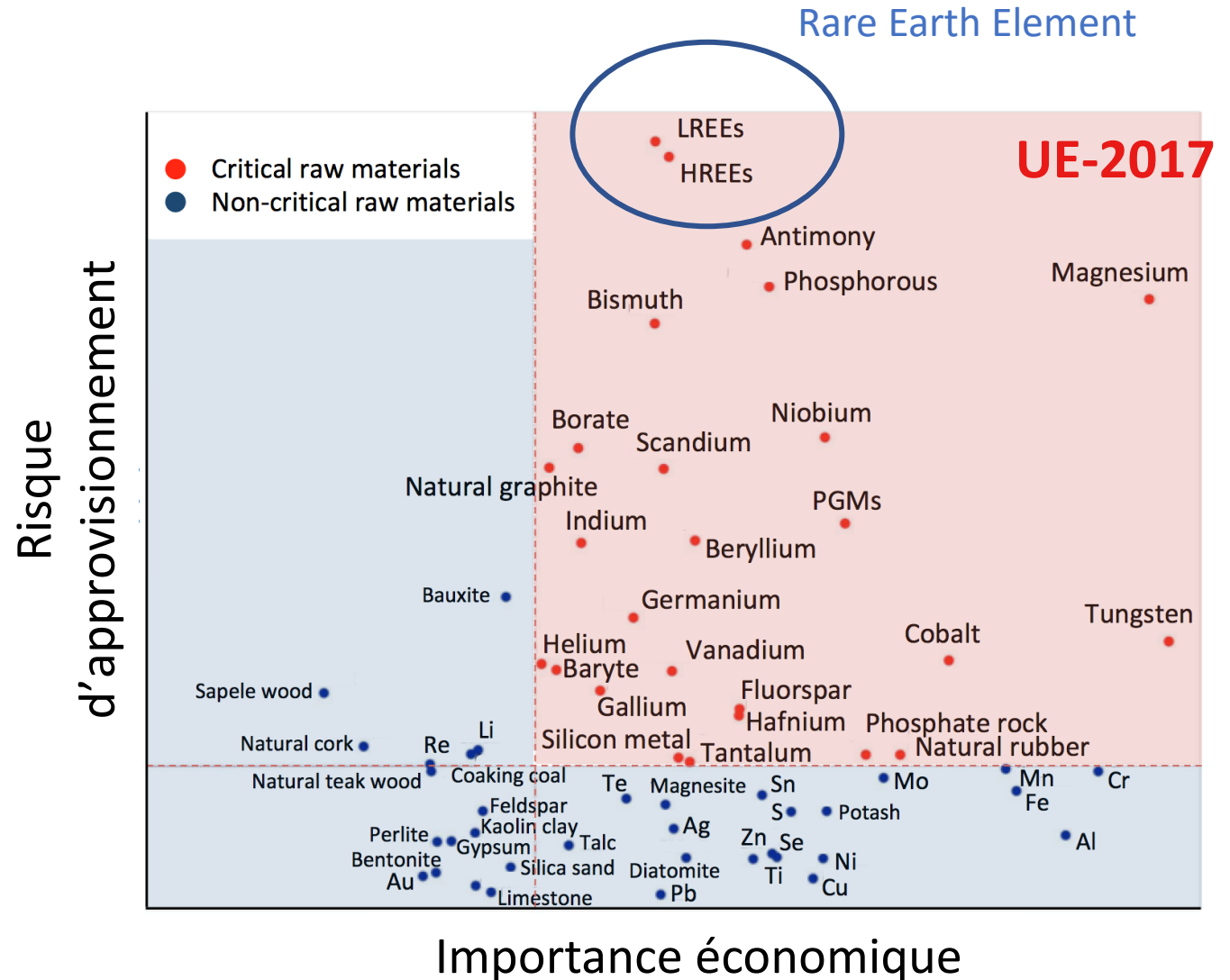
•Graph by Geology.com using data from the United States Geological Survey, 2020



# Terres rares : éléments critiques

Les éléments dits **critiques** sont des éléments qui sont à la fois:

- Jugés comme stratégiques pour l'économie d'un pays, car susceptibles d'altérer la compétitivité des industries qui en dépendent
- Sujets à des risques d'approvisionnement ou à une grande volatilité des prix



# Extraction des terres rares

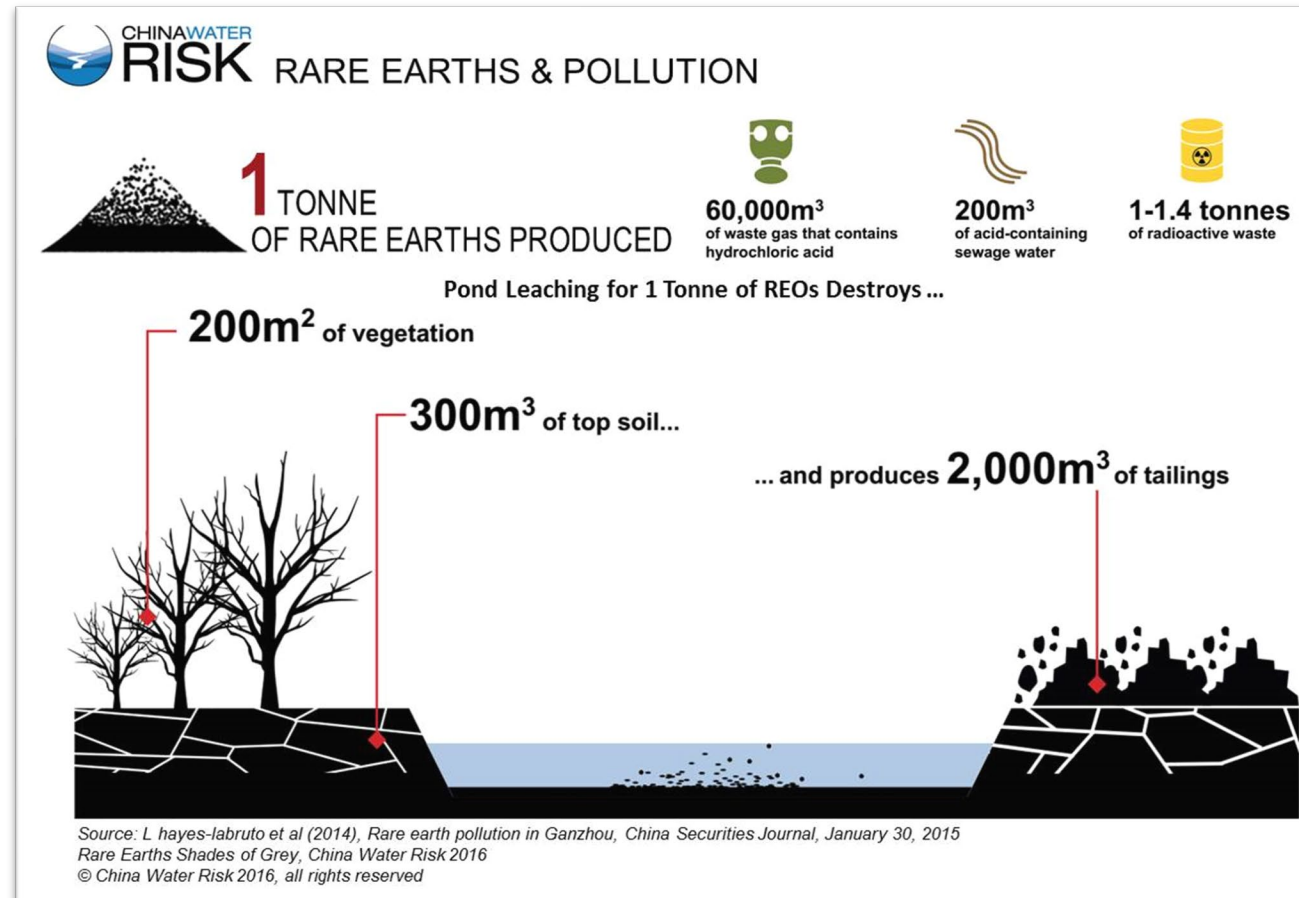


- Gisements peu concentrés en TR : TR présentes partout sur la croute terrestre mais disséminées

# Extraction des terres rares



- Gisements peu concentrés en TR : TR présentes partout sur la croute terrestre mais disséminées
- Extraction polluante



# Extraction des terres rares à partir de sources secondaires ?



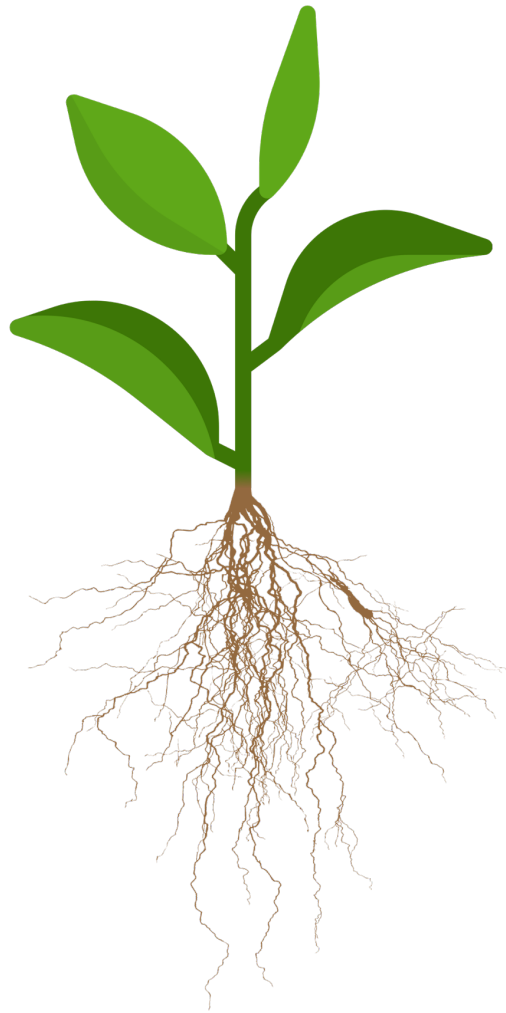
Résidus de bauxite issu de l'extraction d'alumine : moyenne  $1000 \text{ mg.kg}^{-1}$  TR

Production mondiale : 150 million de tonnes

Défi : développer des méthodes d'extraction sobres et peu polluantes

# Extraction des terres rares à partir de sources secondaires ?

Les plantes hyperaccumulatrices de TR



Accumule TR dans les parties aériennes : seuil  $1000 \text{ mg.kg}^{-1} \text{ MS}$



# Extraction des terres rares à partir de sources secondaires ?

## Les plantes hyperaccumulatrices de TR



Accumule TR dans les parties aériennes : seuil 1000 mg/kg

22 espèces végétales actuellement reconnues comme hyperaccumulatrices de TR (Liu et al 2018)



*Dicranopteris linearis*



*Phytolacca americana*

## Objectifs :

Les plantes sont-elles capables d'extraire et d'accumuler les TR issues des résidus de bauxite ?

- Comment modifier les résidus de bauxite pour optimiser la croissance des plantes ?

# Matériel & méthodes : choix de la plante

## *Phytolacca americana*



- Plante herbacée, vivace
- Résistance à des sols pollués
- Croissance rapide et à haute production de biomasse
- Hyperaccumulation Mn, Al et TR

...espèce invasive

# Matériel & méthodes : résidus de bauxite

Utilisation de résidus de bauxite modifiés : ajout de gypse et lessivage des résidus.

Nom	Provenance	Provenance bauxite	pH	Conductivité Électrique (mS/cm)	TR (mg/kg)
<b>RBM Vitrolles</b>	Dépôt de Vitrolles	Provence	8,6	0,708	1575
<b>RBM Altéo stock 1</b>	Usine Altéo (Gardanne) Stocké 1 an à l'air libre	Guinée	9,4	0,251	862
<b>RBM Altéo stock 2</b>	Usine Altéo (Gardanne)	Guinée	8,4	0,239	862

# Matériel & méthodes : résidus de bauxite

Utilisation de résidus de bauxite modifiés : ajout de gypse et lessivage des résidus.

Ajout de matière organique :

- Boues de station d'épuration (STEP)
- Compost

Mélange RBM + amendement organique pour atteindre 2 g/kg d'azote



# Matériel & méthodes : culture des plantes

## 8 modalités, 6 répétitions

Alteo 1 - STEP

Alteo 1 - Compost

Alteo 2 - STEP

Alteo 2 - Compost

Vitrolles - STEP

Vitrolles - Compost

Témoin (sol agricole)

Témoin dopé en Y à 250 mg/kg



Culture *P. americana* en phytotron pendant 40 jours



Mesure de la croissance des plantes

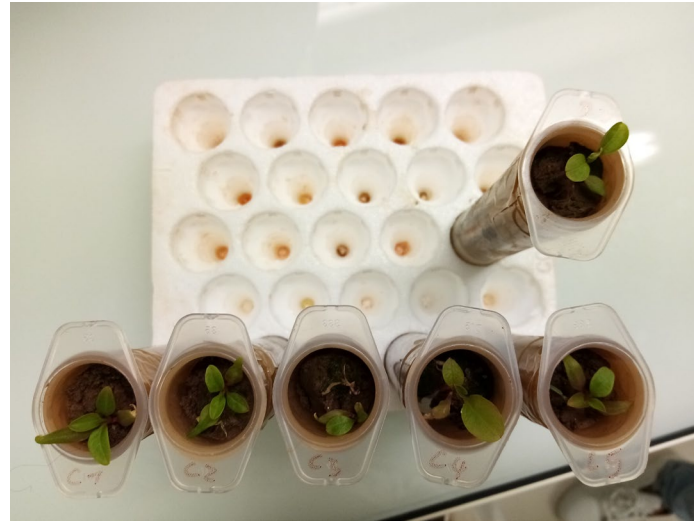


Mesure des concentrations en TR dans les plantes :  
**analyse par ICPMS (CEREGE)**

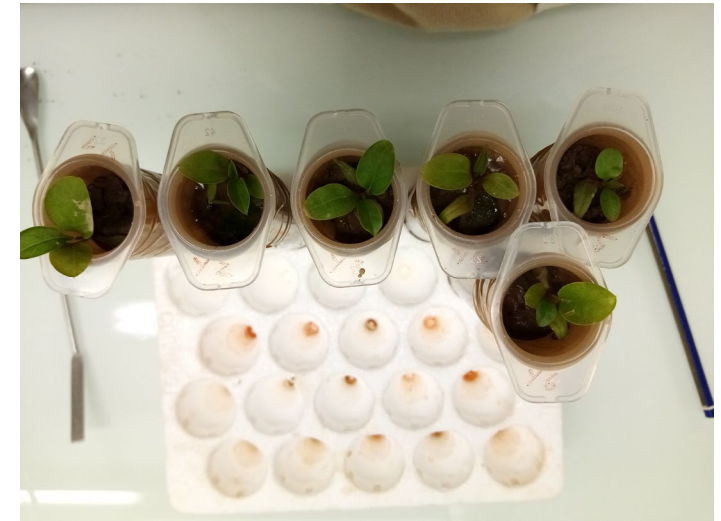


# Résultats : croissance de *P. americana*

- Croissance faible sur les sols « témoins »
- Bonne croissance dans les RBM amendés



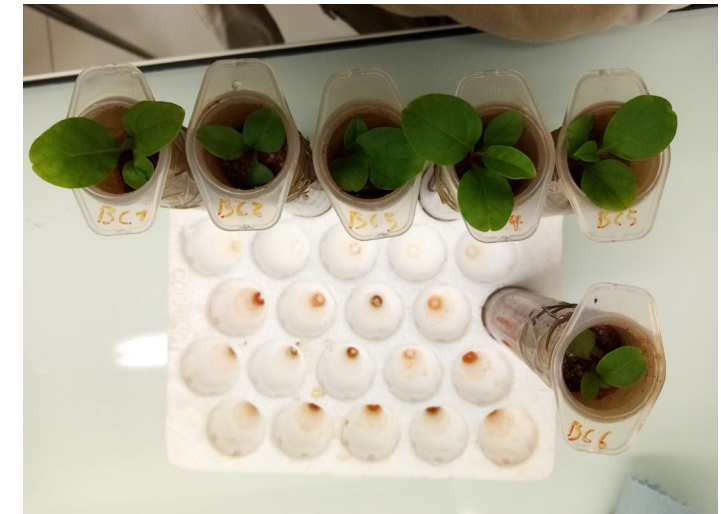
Sol agricole control 2.3



Sol agricole control 2.3 + Y 250



RBM Altéo + STEP



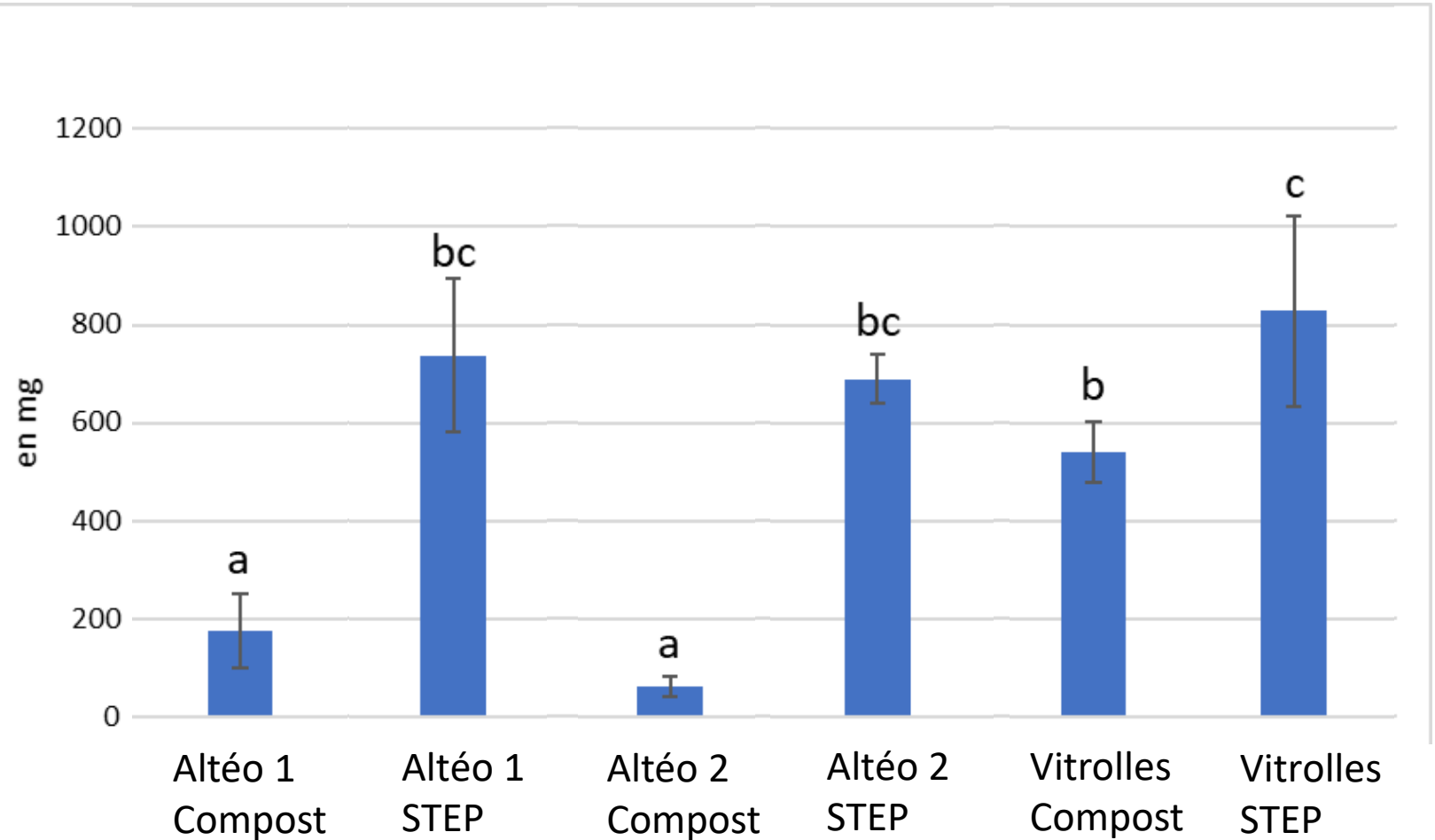
RBM Vitrolles + compost

# Résultats : croissance de *P. americana*



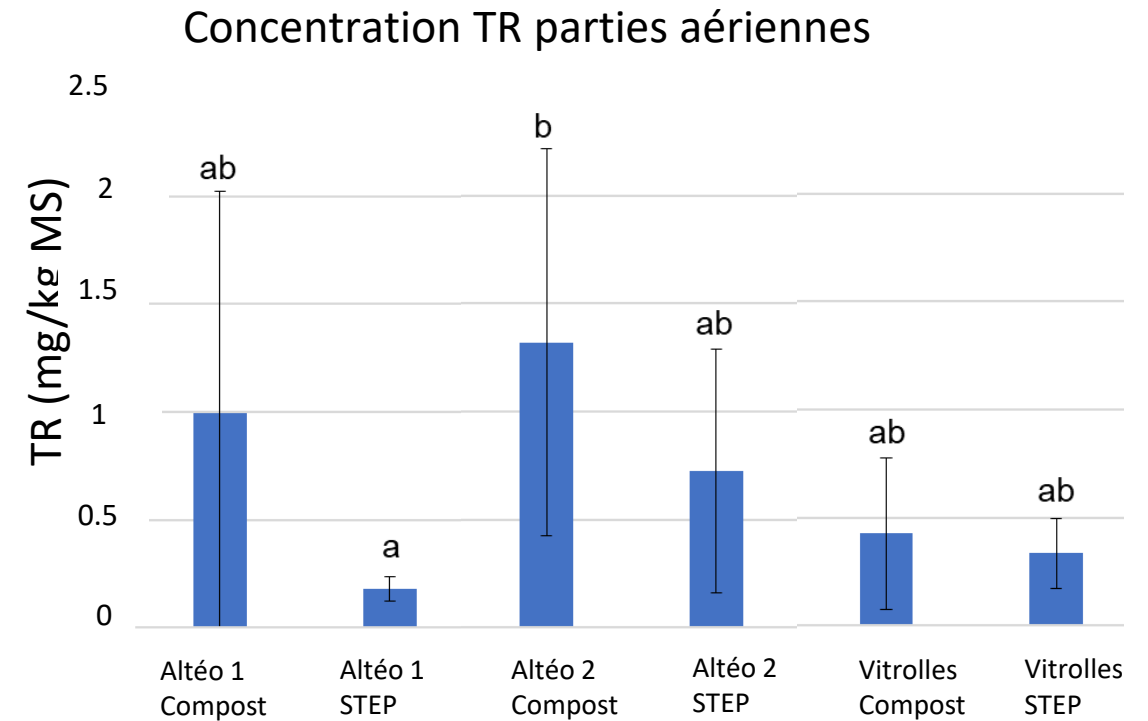
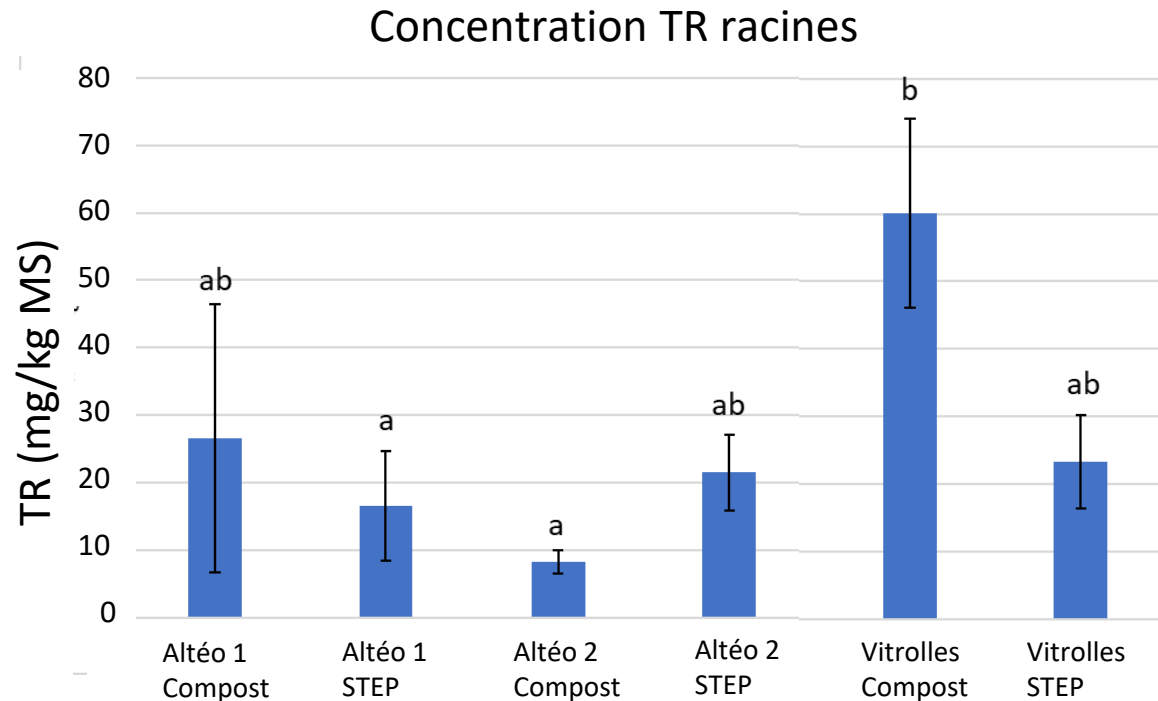
Masse (mg MF)

Masse des parties aériennes



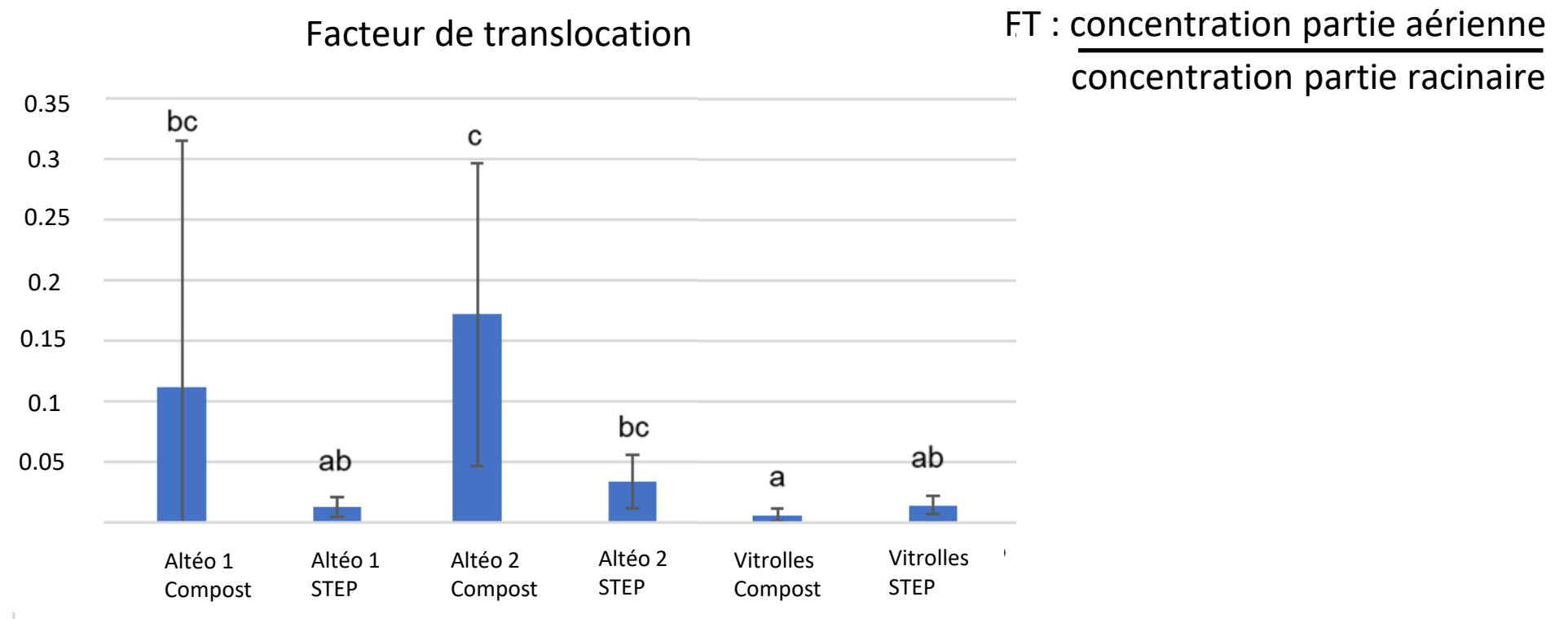
# Résultats : accumulation des TR

- Faible accumulation des TR dans les plantes < 60 mg/kg (somme des TR)
- Translocation faible : concentrations racinaires > concentrations parties aériennes



# Résultats : accumulation des TR

- Faible accumulation des TR dans les plantes < 60 mg/kg
- Translocation faible : concentrations racinaires > concentrations parties aériennes





# Résultats : accumulation des TR

- Comment expliquer la faible concentration en TR ?

Sur un sol minier, Liu et al. (2021) observent 800 mg/kg de TR dans les feuilles de *P. Americana* sur un sol minier à 550 mg/kg TR.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le transfert des métaux :

- le pH : Un pH élevé étant corrélé à une plus faible accumulation de TR (Liu et al, 2021, Khan, 2017)

- la spéciation des TR dans le substrat : la forme chimique des métaux dans le sol influence sa phytodisponibilité

# Résultats : Spéciation des TR dans les RB

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39	21
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
138.9	140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173	175	88.91	44.96

Terres rares légères

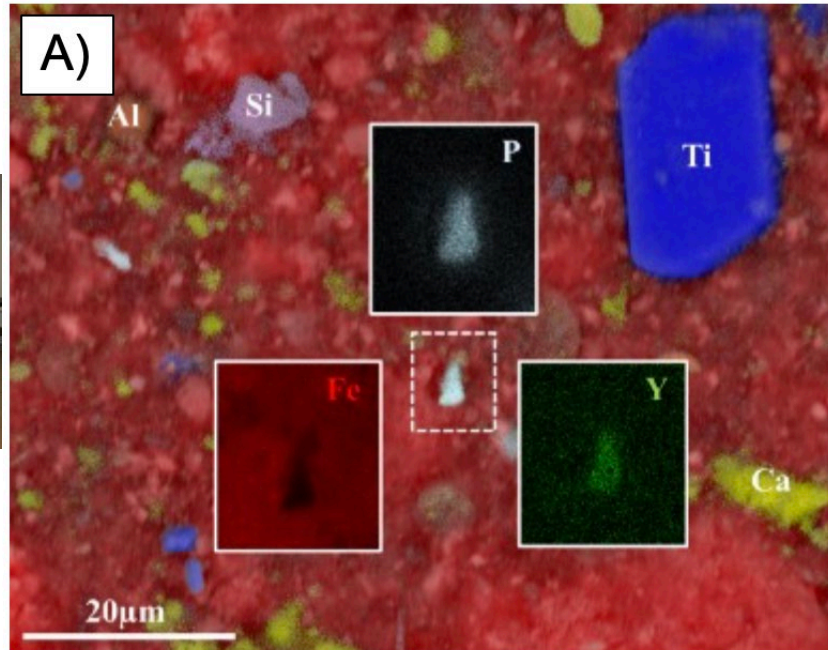
Terres rares lourdes

# Résultats : Spéciation des TR dans les RBM

## Distribution spatiale des TR

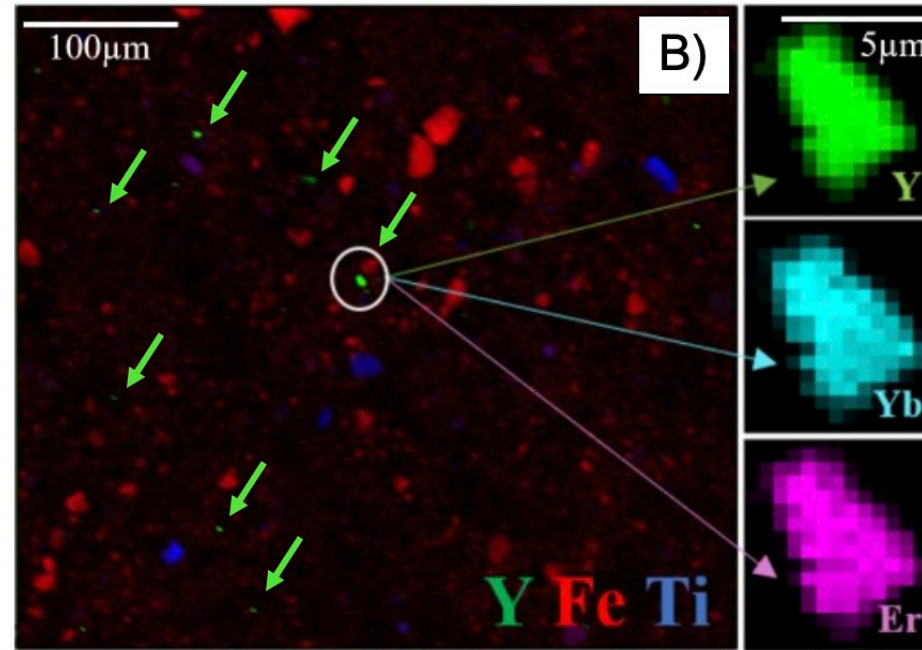
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39	21
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
138.9	140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173	175	88.91	44.96

Terres rares lourdes



Scanning Electron Microscopy coupled EDX, University of Saint-Jérôme, Marseille (Centre Pluridisciplinaire de Microscopie Electronique et de Microanalyse), 2019

➤ Colocalisation Y and P



Nano-XRF mapping, Synchrotron SOLEIL (Nanoscopium beamline), Paris Saclay (France), 2021

➤ Colocalisation Y and TR lourdes



# Résultats : Spéciation des TR dans les RBM

## Spéciation de l'yttrium : proxy pour les TR lourdes

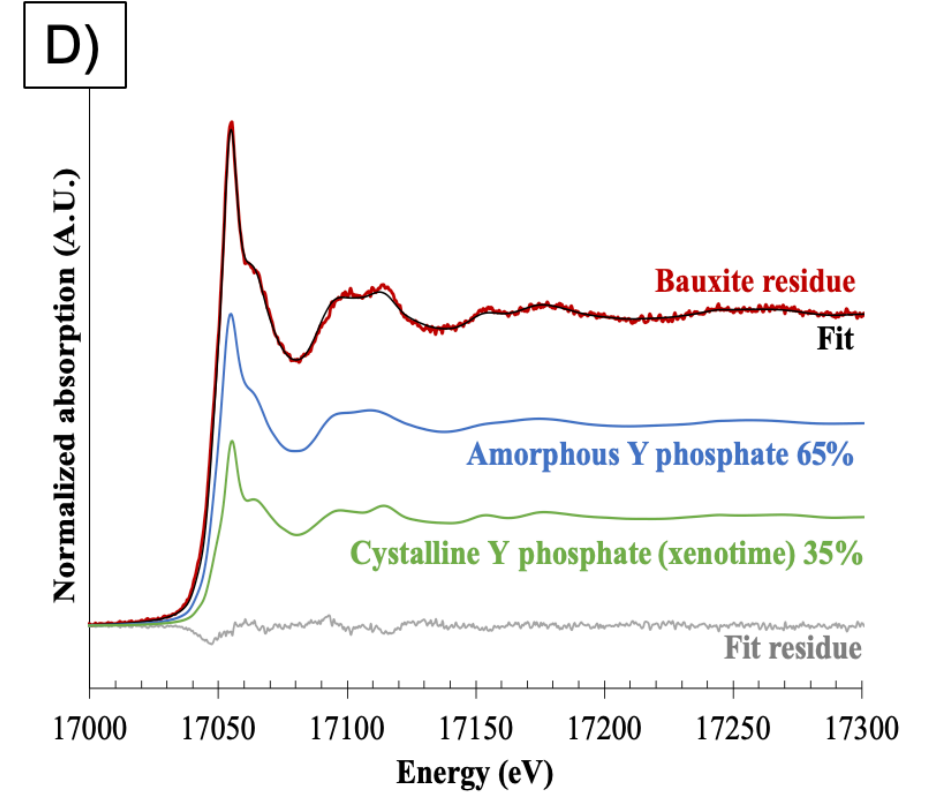
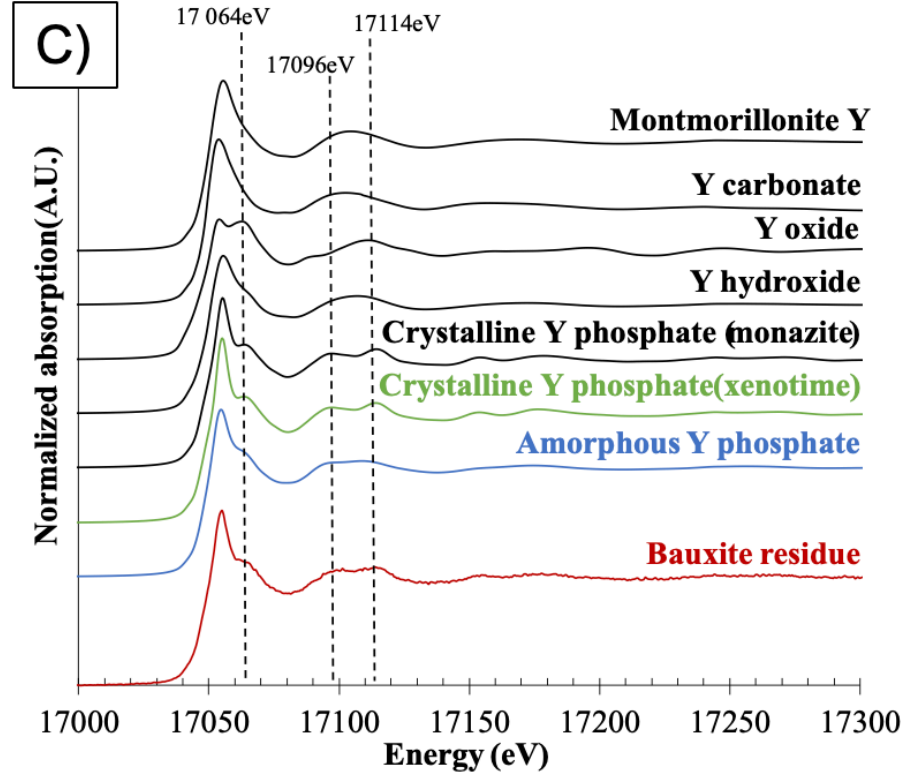
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	39	21
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
138.9	140.1	140.9	144.2	(147)	150.4	152	157.3	158.9	162.5	164.9	167.3	168.9	173	175	88.91	44.96

Terres rares légères

Terres rares lourdes

Y phosphates ( $YPO_4$ )

En cours...

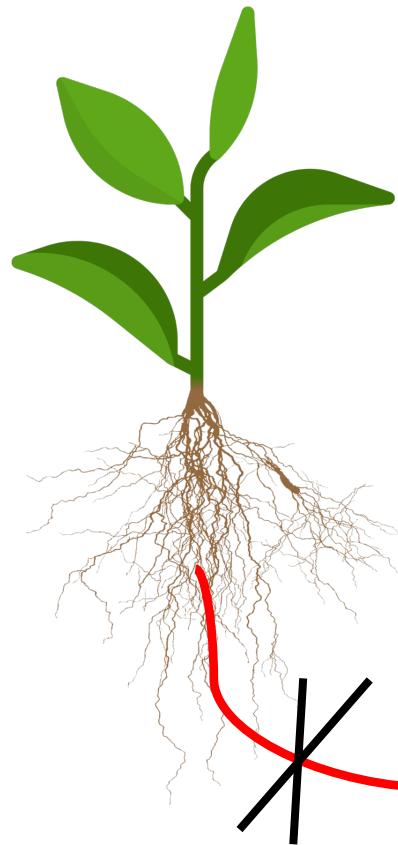


Synchrotron ESRF,  
Grenoble

# Résultats : accumulation des TR

- Comment expliquer la faible concentration en TR ?

TR-phosphate : phases difficilement accessible par les plantes



- L'amendement organique apporte des phosphates : module l'exsudation des acides organiques ?
- Expérience en cours pour tester cette hypothèse (Thèse Youssef Lamwati) : culture sur RBM sans apport de phosphate

~~Acides organiques~~

~~Dissolution des phosphates ?~~

$Y^{3+}$

$PO_4^{2-}$



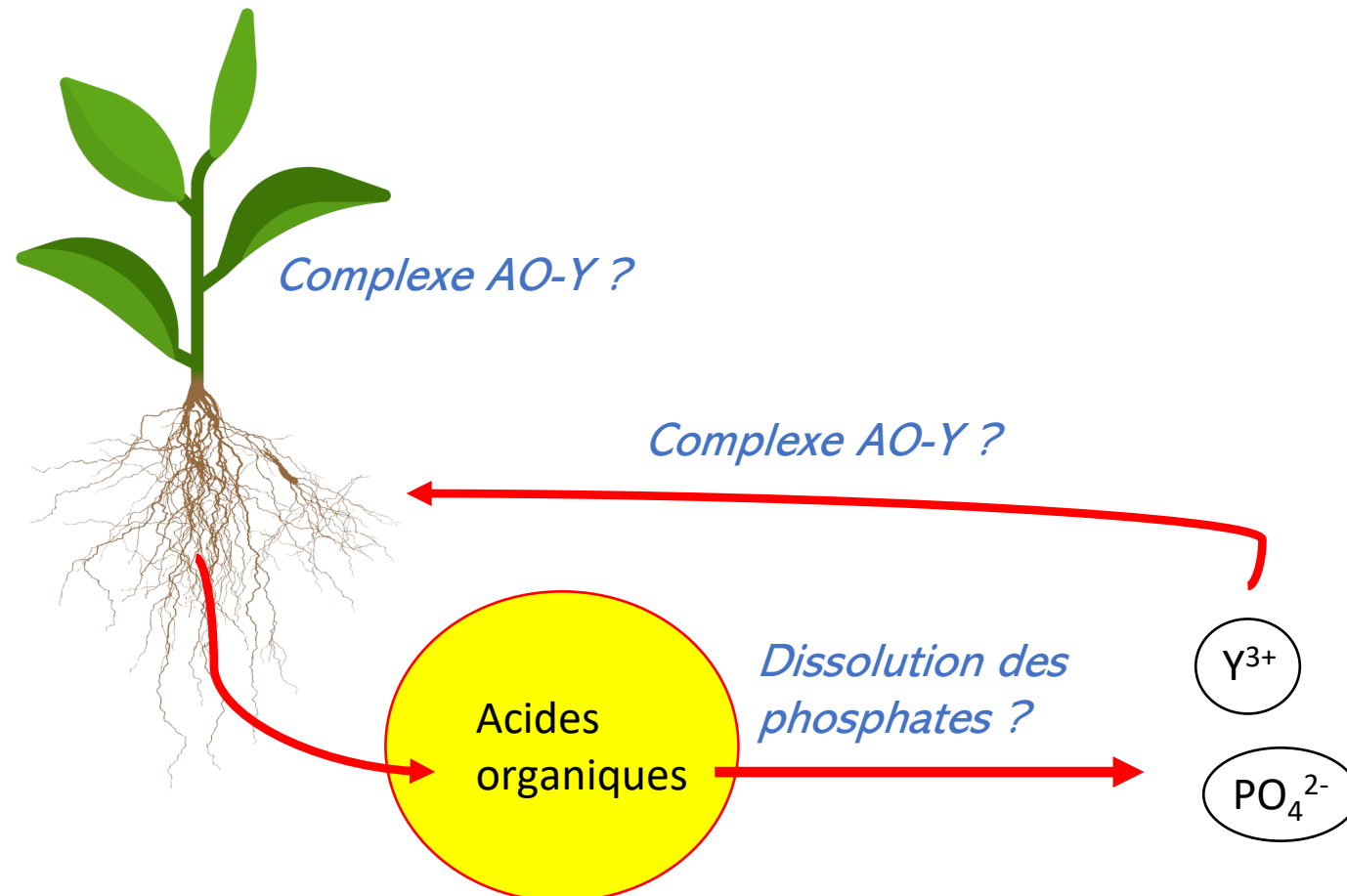
# Conclusions

- ✓ *Phytolacca americana* se développe sur des RBM amendés en matière organique : traitement STEP plus favorable
- ✓ Pas d'accumulation des TR dans la plante pour les substrats testés
- ✓ Spéciation des TR dans les RB : identifiée pour les TR lourdes qui sont majoritairement sous forme de REE-phosphate
- ✓ Rôle clef de l'exsudation racinaire dans la phytodisponibilité des TR ?

# Projet ITEM Bioextract : Le BIOMimétisme au service de l'EXTRACtion des Terres rares issues de sources secondaires.

Est-ce que les plantes produisent des ligands susceptibles de complexer les TR ?

→ Caractérisation des métabolites produits par les plantes hyperaccumulatrices de TR



# Projet ITEM Bioextract : Le BIOMimétisme au service de l'EXTRACtion des Terres rares issues de sources secondaires. (2021-2024)

- Tâche 1 : Identification de métabolites et protéines interagissant avec les TR chez *Pseudomonas putida*.

*BIAM (Catherine Berthomieu), LIEC (Patrick Billard)*

- Tâche 2 : Identification des métabolites influencés par les TR chez des plantes accumulatrices de TR

*IMBE (Steven Criquet), CEREGE (Blanche Collin), UM5 Maroc (Mouna Fahr)*

- Tâche 3 : Essai de lixiviation des extractants ciblés

*CEREGE (Clément Levard)*



Merci de votre attention



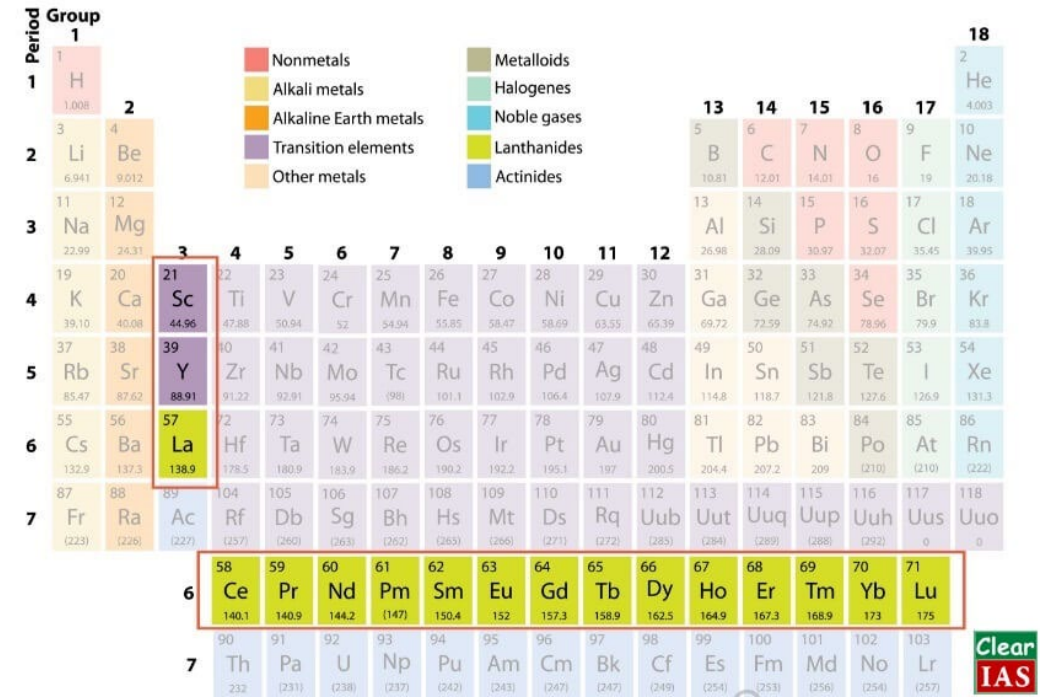




# Les terres rares ?



Présentes partout sur la croute terrestre  
mais disséminées



Rayons atomiques et comportements  
géochimiques similaires



## 55 éléments dans un smartphone

### DALLE TACTILE + VITRE

<b>In</b> Indium	<b>Sn</b> Etain	<b>Si</b> Silicium	<b>Al</b> Aluminium	<b>K</b> Potassium
---------------------	--------------------	-----------------------	------------------------	-----------------------

### ÉCRAN

<b>Eu</b> Europium	<b>Tb</b> Terbium	<b>Y</b> Yttrium	
<b>Gd</b> Gadolinium	<b>Ce</b> Cérium	<b>Tm</b> Thulium	
<b>La</b> Lanthane	<b>B</b> Bore	<b>Ba</b> Baryum	
<b>S</b> Soufre	<b>Mg</b> Magnésium	<b>Mo</b> Molybdène	<b>Hg</b> Mercure

### BATTERIE

<b>Li</b> Lithium	<b>Co</b> Cobalt	<b>C</b> Carbone	<b>F</b> Fluor
<b>Mn</b> Manganèse	<b>V</b> Vanadium	<b>P</b> Phosphore	<b>Al</b> Aluminium

<b>Mg</b> Magnésium	<b>C</b> Carbone	<b>Sb</b> Antimoine	<b>Br</b> Brome	<b>Ni</b> Nickel	<b>Zn</b> Zinc
------------------------	---------------------	------------------------	--------------------	---------------------	-------------------

### BOÎTIER

### CARTE ET COMPOSANTS

<b>Ni</b> Nickel	<b>Pb</b> Plomb	<b>Sn</b> Etain	<b>Bi</b> Bismuth
<b>Au</b> Or	<b>Ag</b> Argent	<b>W</b> Tungstène	<b>Pt</b> Platine
<b>Rh</b> Rhodium	<b>Be</b> Béryllium	<b>Cu</b> Cuivre	<b>P</b> Phosphore
<b>As</b> Arsenic	<b>Ga</b> Gallium	<b>Ge</b> Germanium	<b>Si</b> Silicium
<b>Zr</b> Zirconium	<b>Ru</b> Ruthénium	<b>Nd</b> Néodyme	<b>Fe</b> Fer
<b>B</b> Bore	<b>Sm</b> Samarium	<b>Co</b> Cobalt	<b>Pr</b> Praséodyme
<b>Cl</b> Chlore	<b>Dy</b> Dysprosium	<b>Ta</b> Tantale	
	<b>Nb</b> Niobium	<b>Pd</b> Palladium	

# Pourquoi les terres rares ?

## Magnets

*Nd, Pr, (Tb, Dy)*



## Catalysts

*La, Ce, Pr, Nd*

## Mettalurgical alloys

*La, Ce, Pr, Nd, Y*

**Les voitures électriques et hybrides peuvent contenir de 9 à 11 kg<sup>1</sup> de terres rares**  
(Deux fois la quantité trouvée dans les voitures à essence)



<sup>1</sup>Source : « The Race for Rare Metals », The Globe and Mail, 16 juillet 2011

## Phosphors

*Eu, Y, Tb, Nd, Er, Gd*



## Ceramics

*La, Ce, Pr, Nd, Y, Eu, Gd, Lu, Dy*

## Other

*Nuclear, defence, water treatment...*

TR sont indispensables à la plupart des technologies de la transition énergétique