

2025-03

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

Aokawa Cubaka, Nathan

UB, FS

<https://repository.ub.edu.bi/handle/123456789/2067>

Téléchargé depuis le dépôt institutionnel officiel de l'Université du Burundi

Université du Burundi

Faculté des Sciences

Département de Chimie



Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

Par : **AOKOWA CUBAKA Nathan**

Sous la Direction :

Professeur Jean Chrysostome NDAMANISHA

Professeur Seconde NTIHARIRIZWA

Professeur Fabrice MUVUNDJA AMISI

Mémoire

présenté et défendu publiquement en vue de l'obtention
du Diplôme de Master en Sciences Chimiques

Spécialité : Contrôle et Analyses Chimiques

Bujumbura, Mars 2025

MEMBRES DU JURY

Président : Prof. Christophe NIYUNGEKO

Directeur : Prof. Jean Chrysostome NDAMANISHA

Co-Directeur : Prof. Seconde NTIHARIRIZWA

Co-Directeur : Prof. Fabrice MUVUNDJA AMISI

Secrétaire : Dr. Sylvestre NDAYIRAGIJE

DEDICACE

A mes chers parents ;

A mes frères et sœurs ;

A tous ceux qui de loin ou de près ont contribué à notre formation.

AOKOWA CUBAKA Nathan

REMERCIEMENTS

De prime à bord, à l'éternel Dieu pour son amour inestimable, et qui m'a accordé la force et la patience pour mener ce master à terme.

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes vifs remerciements au Directeur de ce travail Prof. Jean Chrysostome NDAMANISHA et aux Co-directeurs Prof. Seconde NTIHARIRIZWA et Prof. Fabrice MUVUNDJA, pour leur accompagnement, leurs orientations du début jusqu'à la fin de ce travail, ainsi que le temps qu'ils ont eu à accorder pour l'amélioration de la qualité de ce travail.

Je tiens à remercier les membres du Jury pour les apports, les remarques pertinentes pendant le séminaire et pour le temps qu'ils daigneront mettre pour l'examen minutieux de ce travail. Je tiens à exprimer ma gratitude à tous les enseignants de la faculté des Sciences de l'Université du Burundi pour leur contribution à ma formation durant ce cycle de master. Spécialement à notre responsable de master, Prof. Vestine NTAKARUTIMANA, pour son bon sens d'écoute et son accompagnement avec enthousiasme durant le déroulement de cette formation.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr. Alidor SHIKIKA pour son encadrement, les discussions, les suggestions, orientations et le temps qu'il a eu à accorder à lire ce travail nous ont été bénéfiques. Je tiens à remercier les autorités du PRD-le coltan du Kivu, plus particulièrement au Prof. Mac MUGUMAODERHA, pour nous avoir facilité les analyses DRX à l'Université de Namur, en Belgique. Nos remerciements s'adressent aux autorités du laboratoire de l'OCC/Bukavu, en particulier à Benjamin Kagomba, pour nous avoir facilité avec les analyses XRF. Je remercie également tous les chercheurs et les membres de l'URSTIME-ISP/Bukavu pour leur franche collaboration.

Un sentiment de reconnaissance à mes chers parents CUBAKA Cyprien et NAWENZA Hélène pour l'amour inestimable envers nous, et surtout pour les sacrifices que vous avez consentis à ma formation. Je tiens à exprimer ma gratitude à mes frères et sœurs pour leur soutien moral et matériel. Je cite nommément : Dubois FIMBO, Melchior KAMILI, Irène UZIMA, Fabrice ONANGA, Rachel OKUZIBWE, Judith OSHENGA, Adrienne CHRISTIAN et Merci KALUMUNA.

Je tiens à remercier tous les collègues de promotion et tous les collègues locataires du CELAB, pour le temps qu'on a eu à passer ensemble et pour le moment fort qu'on a eu à partager. En fin, que toute personne dont on n'a pas cité le nom mais qui nous a toujours accompagné durant notre parcours, trouve ici l'expression de notre sentiment de gratitude. **AOKOWA CUBAKA Nathan**

RESUME

L'extraction et la purification du tantale, et du niobium est une des questions préoccupantes de l'industrie des matériaux utiles pour les nouvelles technologies. Les procédés verts visant à exclure l'acide fluorhydrique, jugé très polluant et toxique pour l'environnement sont les plus préconisés. Ainsi, le présent travail se focalise sur le grillage alcalin et la lixiviation à l'eau du minerai de coltan de la zone d'exploitation de Mwenga au Sud-Kivu. Le but de cette étude est d'extraire le Ta et Nb dans ce minerai de coltan et produire un oxyde mixte de Ta et Nb. Les conditions thermodynamiques et les paramètres optimaux de l'extraction du Ta et Nb ont fait l'objet de cette étude. Elles ont été envisagées par l'utilisation de carbonate de potassium, qui est très peu citée dans la littérature. La méthodologie de surface des réponses a permis d'optimiser des paramètres de grillage alcalin. Le plan expérimental de Box-Behnken de 27 expériences a été mis en place et les paramètres analysés sont les suivants : température de fusion, granulométrie, temps de fusion et le ratio K_2CO_3 /coltan.

Les résultats obtenus montrent que les conditions optimales de l'extraction de tantale sont similaires à celles de niobium. Les conditions optimales obtenues sont les suivantes : température de $950^\circ C$, granulométrie se trouvant entre 150 et $106 \mu m$, le temps de fusion de 2h20' et le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10. Le grillage du coltan dans ces conditions optimales a abouti à un rendement d'extraction de 46,55% pour le Ta et de 69,76% pour Nb. Parmi ces paramètres étudiés, seul le ratio K_2CO_3 /coltan a été trouvé comme paramètre ayant une influence très significative sur le rendement d'extraction de Ta et de Nb. Le ratio K_2CO_3 /coltan a été augmenté pour améliorer le rendement d'extraction, les autres paramètres n'ont pas été modifiés. L'augmentation du ratio K_2CO_3 /coltan jusqu'à 19,8/10 a abouti à un rendement de 64,92% pour Ta et 78,43% pour le Nb. Le carbonate de guanidine $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ a été utilisé pour précipiter le Ta et Nb contenus dans les solutions obtenues après leur extraction dans les conditions optimales. Des quantités respectives de 4, 8, 12, 16 et 20 g de carbonate de guanidine ont été ajoutées dans 200 mL des solutions contenant le Ta et Nb. Les résultats d'analyses XRF des oxydes produits montrent des teneurs respectivement de 72,19%, 77,27%, 74,68%, 75,77% et 77,41% en oxyde mixte de Ta et Nb. Ces résultats donnent une voie d'extraction et de purification de tantale et de niobium que celle utilisant le KOH.

Mots clés : *Coltan de Mwenga ; tantale et niobium ; grillage au carbonate de potassium ; carbonate de guanidine ; Oxyde mixte de Ta et Nb.*

ABSTRACT

The extraction and purification of tantalum and niobium is one of the most pressing issues facing the materials industry. Green processes aimed at excluding hydrofluoric acid, considered highly polluting and toxic for the environment, are the most precocious. The present study focuses on alkaline roasting and water leaching of coltan ore from the Mwenga mining area in South Kivu. The aim of this study is to extract Ta and Nb from this coltan ore and produce a mixed oxide of Ta and Nb. The thermodynamic conditions and optimum parameters for extracting Ta and Nb were the subject of this study. They were considered using potassium carbonate, which is rarely cited in the literature. The surface response methodology was used to optimize alkaline roasting parameters. The Box-Behnken experimental design of 27 experiments was implemented and the parameters analyzed were: temperature, particles size, roasting time and K_2CO_3 /coltan ratio.

The results obtained show that the optimum conditions for tantalum extraction are similar to those for niobium. The optimum conditions obtained are as follows: temperature $950^\circ C$, grain size between 150 and $106 \mu m$, melting time 2h20min and K_2CO_3 /coltan ratio 13.2/10. Roasting coltan under these optimum conditions resulted in an extraction yield of 46.55% for Ta and 69.76% for Nb. Of the parameters studied, only the K_2CO_3 /coltan ratio was found to have a highly significant influence on Ta and Nb extraction yields. The K_2CO_3 /coltan ratio was increased to improve extraction yield, while the other parameters remained unchanged. Increasing the K_2CO_3 /coltan ratio to 19.8/10 resulted in a yield of 64.92% for Ta and 78.43% for Nb. Guanidine carbonate $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ was used to precipitate Ta and Nb from the solutions obtained after extraction under optimum conditions. Respective quantities of 4, 8, 12, 16 and 20 g of guanidine carbonate were added to 200 mL of the solutions containing Ta and Nb. XRF analysis of the oxides produced showed contents of 72.19%, 77.27%, 74.68%, 75.77% and 77.41% mixed Ta and Nb oxide respectively. These results provide an alternative extraction and purification route for tantalum and niobium to that using KOH.

Keys word: *Coltan ore of Mwenga; tantalum and niobium; alkali roasting using potassium carbonate; carbonate guanidine; mixed-oxide (Ta, Nb).*

TABLE DES MATIERES

MEMBRES DU JURY.....	i
DEDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
RESUME.....	iv
ABSTRACT.....	v
TABLE DES MATIERES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	ix
TABLE DES FIGURES.....	x
LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS.....	xii
AVANT-PROPOS.....	xiii
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I: REVUE DE LA LITTERATURE.....	5
I.1 Généralités sur le tantale et du niobium.....	5
I.1.1 Propriétés chimiques et physiques du tantale et du niobium.....	5
I.1.2 Production mondiale du tantale et du niobium.....	6
I.1.3 Produits commercialisables de tantale et de niobium.....	6
I.1.4 Application du tantale et du niobium.....	7
I.1.5 Chimie des oxydes de niobium et d'oxyde de tantale.....	7
I.1.6 Minéralogie et minerais du tantale et du niobium.....	8
I.1.7 Contexte géologique du coltan de la région du Kivu.....	8
I.2 Méthodes de traitement physique et d'enrichissement du minerai.....	9
I.2.1 Méthodes gravimétriques.....	9
I.2.2 Séparation électromagnétique.....	9
I.2.3 Flottation.....	9
I.3 Méthodes de décomposition et de mise en solution du coltan.....	9
I.3.1 Lixiviation acide.....	9
I.3.2 Décomposition au bifluorure d'ammonium.....	10
I.3.3 Décomposition alcaline.....	11
I.4 Méthodes de purification des oxydes mixtes en milieux basiques.....	11
I.4.1 Evaporation-cristallisation et acidification.....	11
I.4.2 Précipitation par des réactifs à base de calcium.....	12

I.4.3 Production des oxydes mixtes par précipitation par le carbonate de guanidine	13
I.5 Méthodes d'Analyse	14
I.5.1 Fluorescence aux rayons X	14
I.5.2 Diffractométrie aux rayons x (DRX)	15
I.6 Aspects de la modélisation thermodynamique	16
I.6.1 Base de données thermodynamiques	16
I.6.2 Equation thermodynamique	17
I.6.3 Diagramme de Pourbaix	17
I.7 Méthodologies de plan expériences	18
I.7.1 Généralités sur le plan d'expériences	18
I.7.2 Méthodologie de surface des réponses	18
I.7.3 Analyse du modèle ajusté	20
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES	21
II.1 Description de la zone d'échantillonnage et échantillonnage	21
II.2 Prétraitement physique des échantillons.....	22
II.2.1 Préparation de l'échantillon brut	22
II.2.2 Concassage et broyage.....	24
II.2.3 Classification granulométrique.....	24
II.2.4 Préparation de l'échantillon pour l'analyse XRF	25
II.3 Caractérisation des échantillons	25
II.3.1 Caractérisation chimique par fluorescence aux rayons X (XRF).....	25
II.3.2 Caractérisation minéralogique par diffraction aux rayons X (DRX)	26
II.4. Calcul des énergies libres de Gibbs des réactions chimiques et diagramme de Pourbaix.....	26
II.5 Optimisation des paramètres de la fusion alcaline et analyse statistique	28
II.6 Grillage au carbonate de potassium.....	29
II.7 Précipitation du tantale et du niobium par le carbonate de guanidine	31
CHAPITRE III: PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS	33
III.1 Présentation des résultats	33
III.1.1 Caractéristiques du minerai de coltan de Mwenga.....	33
III.1.2 Modélisation thermodynamique.....	37
III.1.3 Rendements d'extraction et caractéristiques minéralogiques des résidus d'extraction	40
III.1.4 Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium.....	44

III.2 Discussion des résultats.....	57
III.2.1 Caractéristiques du minerai de coltan de Mwenga.....	57
III.2.2 Modélisation thermodynamique du grillage	58
III.2.3 Rendements d'extraction et caractéristiques minéralogiques des résidus d'extraction.....	59
III.2.4 Optimisation des paramètres d'extraction du Ta et Nb.....	61
CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS	64
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66
ANNEXES	77

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1: Propriétés chimiques et physiques du Ta et Nb (Gunn, 2013).	5
Tableau I.2: Principaux minerais de Ta et de Nb et leur teneur en oxyde (Nete, 2009 ; Gunn, 2013).	8
Tableau II.1. Matériels et appareils de laboratoire utilisés.	23
Tableau II.2: Plan d'expériences exécuté lors de la fusion alcaline du coltan de Mwenga par K_2CO_3	29
Tableau III.1: Dose effective ($\mu Sv/h$) et radioactivité (Bq/g) de l'échantillon global.	33
Tableau III.2:Teneurs (%) en éléments majeurs contenus dans cinq tranches granulométriques.	35
Tableau III.3: Composition chimique (%) du coltan de Mwenga.	35
Tableau III.4. Paramètres cristallographiques des différentes phases minérales.	36
Tableau III.5: Valeurs des énergies libres de Gibbs($kJmol^{-1}$) des différentes réactions chimiques étudiées.....	37
Tableau III.6: Rendements d'extraction (%) des éléments chimiques accompagnateurs du Ta et Nb.	41
Tableau III.7:Paramètres cristallographiques des phases minéralogiques identifiées dans les résidus d'extraction.....	43
Tableau III.8: Matrice Box-Behnken, valeurs expérimentales (1) et valeurs ajustées (2) du rendement d'extraction de Ta et de Nb.	45
Tableau III.9: : Masses des précipités (Ta, Nb)-guanidine(g) et des oxydes mixtes produits(g)...	55
Tableau III.10: Composition chimique (%) des oxydes mixtes de tantale et de niobium.....	55
Tableau III 11: Paramètres cristallographiques des oxydes mixtes de tantale et de niobium.	56

TABLE DES FIGURES

Figure I.1: Production mondiale du minerai de tantale et de niobium en 2018 et 2019 (Habinshuti et al., 2021).....	6
Figure I.2: Production des oxydes par évaporation cristallisation (Wang et al., 2009).	12
Figure I.3: Spectre en énergie (ED-XRF) et Spectre en longueur d'onde (WD-XRF)(Rouessac & Rouessac, 2004).	14
Figure I.4: (a) Photographie appareil XRF, (b) Principe de la fluorescence aux rayons X et transitions possibles (Rouessac & Annick, 2004).....	15
Figure I.5: Schéma de principe du montage utilisé pour étudier le spectre d'un tube à rayons X (Dupeux, 2005).....	16
Figure I.6: Illustration de la surface de réponse (Goupy & Creighton, 2006).	19
Figure II.1: Carte illustrative de la zone d'échantillonnage.	21
Figure II.2: a) Echantillon global et (b) échantillon représentatif de 500g.	23
Figure II.3 : (a) Concassage, (b) tamisage avec un tamis de 2mm.	24
Figure II. 4: a) Pesée de coltan et de K_2CO_3 , (b) Fusion alcaline ,(c) Lixiviation à l'eau et Filtration.	31
Figure II.5 : Illustration des images des équipements utilisés lors de la précipitation au carbonate de guanidine et production des oxydes mixtes de Ta et Nb.	32
Figure III.1: Distribution granulométrique de l'échantillon coltan de Mwenga.	34
Figure III.2: Diffractogramme de l'échantillon brut du coltan de Mwenga.	36
Figure III.3: Graphiques des énergies libres de Gibbs calculées des équations II.1- II.14 entre 800-950°C.....	38
Figure III.4: Diagrammes potentiel-pH: a) Fe ;(b) Al ; c) Mn ; d) Si ; e) Sn et f) W.	39
Figure III.5: Diffractogramme des résidus obtenus après fusion au carbonate de potassium à 850°C, entre 150 et 106 μ m, 2h, 8,8/10.	42
Figure III.6: Diffractogramme des résidus de lixiviation, fusion alcaline à 900°C, entre 75 et 45 μ m, 3h , 8/8.....	43
Figure III.7: Graphique de diagnostic du modèle d'extraction du tantale.	46
Figure III.8: Graphique de diagnostic des modèle d'extraction du niobium.	47

Figure III.9: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions : a et b température-granulométrie ; c et d température-ratio ; température-temps...	49
Figure III.10: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Ta : a) et b) granulométrie-temps ; c) et d) granulométrie -ratio ; temps-ratio.	50
Figure III.11: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Nb : a) et b) température-granulométrie ; c) et d) température-ratio ; température-temps.	51
Figure III.12: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Nb : a) et b) granulométrie-temps ; c) et d) granulométrie -ratio ; temps-ratio.	52
Figure III.13: Profil de la désirabilité de l'extraction de tantale et de niobium.	53
Figure III.14: Effet du ratio K_2CO_3 /coltan sur le rendement de dissolution de tantale (1) et de niobium (2) dans les conditions optimales.	54
Figure III.15: Spectre DRX des oxydes mixtes de Ta et de Nb, fusion alcaline réalisée à 900°C, granulométrie située entre 106 et 75 μ m, 2h, 8,8/10.	56

LISTE DES SIGLES ET ABREVIATIONS

AIEA	: Agence Internationale de l'Energie Atomique
ANOVA	: Analyse de la Variance
DRX	: Diffraction aux rayons x
ED-XRF	: Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
E-pH	: Diagramme potentiel-pH
ISO	: International Standard Normalization
ISP/Bu- kavu	: Institut Supérieur Pédagogique de Bukavu
MSR	: Méthodologie de surface des réponses
Nb exp	: Rendement d'extraction du niobium obtenu expérimentalement
OCC/Bukavu	: Office Congolais de Contrôle de Bukavu
pH	: Potentiel en hydrogène
PCC	: Plan Composite Centré
PRD	: Projet de Recherche et de Développement
RDC	: République Démocratique du Congo
SAEMAPE	: Structure d'Assistance et d'Encadrement minière à petite échelle
Ta exp	: Rendement d'extraction du tantale obtenu expérimentalement
Ta-Nb	: Tantale et niobium
3T	: Tantalum, Tungsten and Tin
URISTIME	: Unité des Recherches en Sciences et Technologies Innovantes des matériaux et de l'environnement
WD-XRF	: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry
XRF	: X-ray fluorescence

AVANT-PROPOS

Le présent travail de mémoire s'inscrit dans le cadre de l'obtention du diplôme de Master en Sciences Chimiques, option : Contrôle et Analyses Chimiques. L'idée de réaliser ce travail est née de la nécessité d'élargir les procédés d'extraction et de purification des minerais de coltan de la région du Kivu, en République Démocratique du Congo. Le coltan étant l'une de source importante qui alimente l'économie locale dans cette région, il était nécessaire d'orienter des études vers les voies d'extraction propre dans l'optique de valoriser les ressources minérales locales. C'est ainsi qu'on a opté à optimiser les paramètres d'extraction du tantale et de niobium par grillage au carbonate de potassium. Cette étude passe par la production d'un oxyde mixte de tantale et de niobium, cet oxyde est un intermédiaire important dans la purification de tantale et de niobium, et peut être un précurseur clé des divers autres matériaux de base utilisés en industrie.

Dans la littérature, les procédés d'extraction plus respectueux de l'environnement sont beaucoup plus orientés vers l'utilisation de KOH lors de la décomposition d'un minerai de tantale et de niobium. Cependant, les difficultés liées à la séparation liquide-liquide de tantale et de niobium dites à un pH extrêmement supérieur des solutions alcalines issues de l'extraction, le coût de KOH et la corrosivité des solutions KOH, limitent le procédé au KOH. La méthode de précipitation par le carbonate de guanidine reste la plus préconisée pour la précipitation de tantale et de niobium en vue de produire un oxyde mixte.

Les résultats de ce travail contribuent à la connaissance sur la thermodynamique du grillage au carbonate de potassium ; les impuretés susceptibles d'être extraites du coltan pendant l'extraction sont cernées. Egalement, les conditions optimales obtenues lors du grillage de minerai de coltan par le carbonate de potassium pourraient éclairer l'industrie à se servir aussi du carbonate de potassium

INTRODUCTION GENERALE

Le sous-sol de la République Démocratique du Congo (RDC) est une riche réserve en ressources minérales (Mantz, 2008 ; Yango, 2015). Les principales ressources minérales qu'on y retrouve sont regroupées en minerais de cuivre, cobalt, zinc, uranium, et de diamant (Bartl et al., 2018). A cela s'ajoutent quelques métaux précieux telles que l'or et la platine; et quelques combustibles fossiles (Mukasa & Buraye, 2009). Les minerais d'étain, tungstène et tantale (3T, en abrégé) regroupant la colombo-tantalite, la cassitérite et le wolframite sont présents en RDC.

Le tantale (Ta) et le niobium (Nb) sont deux métaux réfractaires présents dans le minerai de colombo-tantalite. Ils possèdent des propriétés chimiques et physiques similaires (Shikika et al., 2020), ce qui rend leur séparation difficile au niveau industriel (Nguyen & Lee, 2019). Ainsi, ils sont presque toujours ensemble dans leurs minerais (Ayanda & Adekola, 2011 ; Nguyen & Lee, 2019). La résistance à la corrosion, la conductivité et la constante diélectrique élevées que possèdent le tantale et le niobium (Ta-Nb) justifient leur demande croissante dans la technologie moderne (Shikika, 2021). Le Nb est utilisé dans la fabrication des automobiles, de l'acier faiblement allié, dans l'aéronautique et dans le nucléaire (Nete, 2009 ; Deblonde et al., 2019). En revanche, le Ta est utilisé dans la fabrication des condensateurs électroniques miniaturisés et des semi-conducteurs pour les nouvelles technologies (Micheau et al., 2019).

Dans la croûte terrestre, il existe plus de 150 minéraux de Ta-Nb groupés en deux catégories, les tantalo-colombites et les colombo-tantalites (Nete, 2009 ; Kabangu, 2014). Les tantalo-colombites sont des minerais riches en Ta par rapport au Nb, mais possédant une teneur exploitable en Nb (Habinshuti et al., 2022). Par contre, lorsque la teneur en Nb est supérieure à celle du Ta, le minerai est appelé colombo-tantalite. Ils sont toujours associés au fer et aux manganèse dans leurs minerais (Habinshuti et al., 2021). Le pyrochlore $[\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}]$ et la colombite $[(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6]$ sont majoritairement les minéraux à base de Nb (Gunn, 2013 ; Kabangu, 2014). Tous ces minerais alimentent les industries des matériaux et des technologies utilisant le tantale et le niobium (Ayanda & Adekola, 2011 ; Kabangu & Crouse, 2012). En RDC, plus précisément dans sa partie Est, la colombo-tantalite connue en Afrique sous le nom de coltan reste la principale source du Ta et Nb. La demande en Ta et en Nb est toujours croissante depuis quelques décennies à tel enseigne que la production de Ta-Nb à partir des minerais ne satisfait pas aux besoins industriels actuels. Ainsi, le

recyclage et la récupération de ces métaux à partir des déchets électroniques et autres équipements métalliques ont été développés (Nikishina et al., 2014).

Des études antérieures (Zhu & Cheng, 2011 ; Kabangu, 2014 ; Nguyen & Lee, 2019) ont montré que la lixiviation acide et la fusion alcaline sont les méthodes de décomposition et de mise en solution du Ta-Nb les plus utilisées. La décomposition et la mise en solution de Ta-Nb nécessite ainsi des conditions chimiques agressives (Shikika et al., 2021). L'acide fluorhydrique (HF) est le solvant le plus utilisé, car ces deux métaux s'y dissolvent en quantité appréciable (Zhu & Cheng, 2011 ; Deblonde et al., 2016). Cependant, son impact négatif, sur la santé et l'environnement impose le développement d'autres procédés alternatifs. Environ 6-7% de HF sont perdus durant la lixiviation sous forme des gaz toxiques dans l'air (Wang et al., 2009). De même, la génération des eaux usées contenant du fluor augmente le coût de traitement avant leur évacuation (Kabangu, 2014).

Pour s'affranchir de ces inconvénients, une autre approche de décomposition du colombo-tantalite par le bifluorure d'ammonium ($\text{NH}_4\text{F.HF}$) a été adoptée (Shikika et al., 2024). Le bifluorure d'ammonium a pour avantages d'être facilement manipulable et peut être transporté sans danger par rapport à l'acide fluorhydrique. Le minerai de coltan est mélangé avec $\text{NH}_4\text{F.HF}$ dans un bécher en téflon, après ce mélange est décomposé à une température comprise entre 200-400°C. Après la décomposition, le mélange obtenu est lixivié avec de l'eau à température ambiante sous agitation (Kabangu & Crouse, 2012). Cependant, $\text{NH}_4\text{F.HF}$ présente un inconvénient sur l'environnement ; durant la décomposition, il y a éjection d'une quantité importante de gaz contenant un mélange d'ammoniac (NH_3) et d'acide HF dans l'air (Shikika, 2023).

Une autre approche a été utilisée, elle s'applique sur les minerais de Ta-Nb à faible teneur en utilisant les réactifs alcalins (Nete, 2009 ; Ayanda & Adekola, 2012 ; Abdel Wahab et al., 2022). Le minerai de coltan est mélangé avec un réactif alcalin, généralement KOH ou NaOH. Après, ce mélange est introduit dans un four travaillant à des températures comprises entre 300 et 550°C (Wang et al., 2009). Après la fusion, la mise en solution de Ta-Nb est réalisée avec l'eau ou avec l'acide chlorhydrique à la température ambiante (Wang et al., 2009 ; Wang et al., 2010).

Nombreuses études (Wang et al., 2009 ; Wang et al., 2010 ; Shikika et al., 2021 ; Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023) portant sur la fusion du minerai de coltan avec les réactifs alcalins

ont été réalisées en utilisant l'hydroxyde de potassium (KOH) comme fondant. Après leur extraction, le Ta-Nb sont séparés dans les lixiviats alcalins par extraction liquide-liquide ou par précipitation aux moyens des réactifs appropriés (Habinshuti et al., 2023). Le carbonate de guanidine $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{CO}_3$ est l'agent précipitant préconisé dans les recherches récentes ; il a une grande sélectivité pour précipiter le Ta et Nb dans les lixiviants alcalins (Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023). Cependant, l'utilisation de KOH n'est pas encore appliquée au niveau industriel pour remplacer valablement HF, à cause des difficultés de séparer le Ta et le Nb dans le milieu alcalin après lixiviation. Aussi, l'hydroxyde de potassium coûte cher (Shikika, 2023).

Ainsi, deux études (Maiorov et al., 2011 ; Nikolaev et al., 2012) portant sur la possibilité d'utiliser le carbonate de potassium (K_2CO_3) pour extraire le Ta et Nb ont été réalisées. Le minerai a été mélangé avec le K_2CO_3 . Ce mélange réalisé a été introduit dans un four en variant la température entre 700-900°C. Le grillage a été effectué en variant le temps entre 5-10h. Le produit obtenu après fusion a été lixivié dans l'eau distillée. Malheureusement, les rendements d'extraction de Ta et Nb obtenu étaient très faible (35%).

Notre recherche a été motivée par le souci d'étudier la possibilité d'optimiser les paramètres d'extraction de Ta et Nb pour voir les conditions dans lesquelles on peut améliorer le rendement d'extraction de Ta et Nb pendant le grillage d'un minerai de coltan par le K_2CO_3 . Pour cela, une étude thermodynamique sur le grillage du minerai par le carbonate de potassium peut aider à comprendre la spontanéité des réactions qui peuvent se dérouler pendant le grillage. A nos connaissances, ce travail n'a pas encore été réalisé.

Dans la région du Kivu, le coltan fait partie des minerais qui alimentent l'économie locale (Mukasa & Buraye, 2009). Quelques travaux scientifiques (Shikika et al., 2020; Shikika et al., 2021 ; Shikika et al., 2021; Shikika et al., 2022; Shikika et al., 2023, Shikika et al., 2024) portant sur la caractérisation, l'extraction et la purification de Ta et Nb dans le minerai de coltan du Kivu ont été réalisés sur des zones d'exploitation artisanale de Lulingu, Numbi et Kakanga. Cependant, à notre connaissance, le coltan de Mwenga n'a jamais fait l'objet d'étude.

Toute étude allant dans le sens d'apporter une plus-value à la chaîne de valeur de ces matières premières ne fera que contribuer à la croissance économique de la sous-région. L'exploitation de ces minerais est essentiellement artisanale. L'introduction des outils d'extraction et de purification, étudiés scientifiquement, pourraient réduire les risques socio-économiques qui accompagnent cette

exploitation. En vertu du code minier 2018, en vigueur jusqu'à présent, il est interdit d'exporter les minerais à l'état brut sans une transformation locale. Ce travail a pour intérêt d'extraire le tantale et le niobium et les purifier sous forme mélange d'oxydes mixtes de tantale et de niobium en utilisant un procédé simple et fiable sur le plan environnemental. Le mélange d'oxydes mixtes généré est un produit commercialisable répondant aux exigences de la loi.

L'objectif général de ce travail est d'étudier un procédé moins polluant pour extraire le tantale et le niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, au Sud-Kivu, en RDC. Ainsi pour atteindre cet objectif, les objectifs spécifiques sont les suivants :

1. Caractériser le minerai de tantale et de niobium de la zone d'exploitation considérée ;
2. Réaliser une modélisation thermodynamique pour comprendre théoriquement la spontanéité des réactions susceptibles de se produire lors du grillage du coltan par le K_2CO_3 ;
3. Déterminer les paramètres optimaux du grillage de coltan par le K_2CO_3 ;
4. Précipiter le tantale et le niobium contenus dans les solutions obtenues après extraction en utilisant le carbonate de guanidine et caractériser ces produits obtenus après précipitation.

Afin d'atteindre ces objectifs, cette étude est guidée par les hypothèses suivantes :

1. Le minerai de Mwenga serait riche en tantale et/ou niobium ;
2. Les données de modélisation thermodynamiques auraient une influence sur l'extraction des éléments chimiques majeurs qui composent le minerai de coltan de Mwenga ;
3. Les paramètres de la fusion alcaline (granulométrie, ration K_2CO_3 /minerai, température, durée) influencent sur le rendement d'extraction Ta et Nb ;
4. Les conditions de précipitation de Ta et Nb ont un effet sur la qualité des oxydes mixtes de Ta et Nb.

Ainsi, le présent travail est réparti en trois chapitres. Le premier chapitre présente la revue de la littérature. Le deuxième chapitre porte sur les matériels et les méthodes utilisés dans ce travail. Enfin, le troisième chapitre présente et discute les résultats.

CHAPITRE I: REVUE DE LA LITTERATURE

I.1 Généralités sur le tantale et du niobium

I.1.1 Propriétés chimiques et physiques du tantale et du niobium

Le tantale (Ta) ($Z=73$) et le niobium (Nb) ($Z = 41$) sont deux métaux de transition qui appartiennent au groupe V du tableau périodique. Leurs configurations électroniques sont respectivement $[Xe] 4f^{14} 4d^3 6S^2$ et $[Kr] 4d^4 5S^1$. Le **Tableau I.1** montre que leurs propriétés chimiques et physiques sont similaires, en plus ils sont tous deux dans les mêmes minerais (Shikika, 2021).

Dans la nature, le Ta et Nb sont stables dans les composés à l'étage d'oxydation +V à cause d'un petit nombre d'électrons sur la sous-couche s et d. Bien que le Ta possède des propriétés métalliques, il y a certains composés de Ta ayant des propriétés similaires aux non-métaux (Nete, 2013). Au sens de Lewis, le Ta et Nb sont des ions qui ont tendances à s'hydrolyser facilement. Par conséquent, les deux sont solubles dans des conditions de pH inférieur à un ou dans des solutions qui forment des complexes tels que les solutions contenant l'ion fluorure ou oxalate (Deblonde, 2022). Le Ta et Nb à l'état métallique sont ductiles et ont une masse volumique élevée et une température d'ébullition aussi élevée. Ils sont également supraconducteurs de la chaleur et de l'électricité. Ils sont très résistants à la corrosion, à des hautes températures et leurs points de fusion sont élevés (Shikika, 2023).

Tableau I.1: Propriétés chimiques et physiques du Ta et Nb (Gunn, 2013).

Propriétés	Valeur	
	Niobium	Tantale
Noms	Niobium	Tantale
Symbole	Nb	Ta
Numéro atomique	41	73
Structure électronique	$[Kr] 4d^4 5S^1$	$[Xe] 4f^{14} 4d^3 6S^2$
Masse atomique (g/mol)	92,91	180,85
Masse volumique (Kg/m^3) à 25°C	8578	16670
Température de fusion (°C)	2468	2996
Température d'ébullition (°C)	4930	5425
Dureté	6,0	6,5
Résistivité atomique ($n\Omega m$) à 25°C	144	134
Structure cristalline	Cubique centré	Cubique centré
Rayon atomique (pm)	64	64
Conductivité électrique (Sm^{-1})	$6,6 \times 10^6$	$8,1 \times 10^6$

I.1.2 Production mondiale du tantale et du niobium

Le tantale et le niobium font partie des minéraux tellement rares dans la croûte terrestre, cela influence sur leur production et sur leur prix sur le marché. Le Ta étant moins abondant dans la croûte terrestre, sa production mondiale est de 500 à 2000 tonnes par an. La production mondiale annuelle du Nb est estimée à 100 000 tonnes par an (Deblonde et al., 2019).

La production du niobium augmente rapidement en raison de la croissance en besoin de téléphone mobile et de l'industrie de l'acier au sein du marché international (Nikishina et al., 2014). Tandis que le progrès de l'industrie électronique justifie la croissance de la demande en tantale. La **Figure I.1** montre que la production mondiale en 2018 et 2019 a été en grande partie dominée par le coltan en provenance de la RDC (Habinshuti et al., 2021).

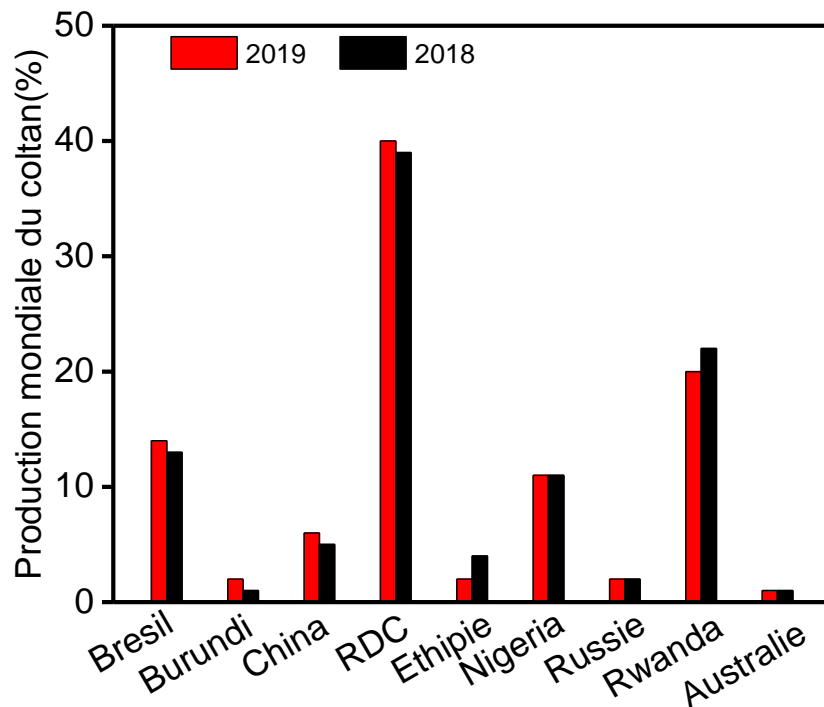


Figure I.1: Production mondiale du minerai de tantale et de niobium en 2018 et 2019 (Habinshuti et al., 2021).

I.1.3 Produits commercialisables de tantale et de niobium

Les concentrés des minerais de Ta et Nb produisent différents produits commerciaux après décomposition et purification. Les plus rencontrés sont: les pentoxydes (Ta_2O_5 , Nb_2O_5), les pentachlorures ($TaCl_5$ et $NbCl_5$), les complexes fluorures (K_2TaF_7 , K_2NbF_7), le ferroniobium, ainsi que la poudre du Ta (Nikishina et al., 2014). Les dérivés du niobium produits à partir de Nb_2O_5 et de ferroniobium incluent les aciers à base de niobium, le Nb métallique, le carbure de Nb, les hydrures,

les niobiates alcalins (LiNbO_3 , NaNbO_3 et KNbO_3). Pour le Ta, d'autres produits dérivés de Ta_2O_5 tels que le Ta métallique, le carbure, oxalate, nitrure, etc. sont commercialisés (Deblonde, 2022).

I.1.4 Application du tantale et du niobium

Après la découverte de Nb, nombreuses applications ont été aussi découvertes. Le Nb est consommé en grande quantité dans l'industrie de l'acier où il est utilisé pour renforcer ses propriétés mécaniques et pour le rendre de plus en plus résistant à la corrosion (Deblonde, 2022). Les aciers produits servent à la construction des voitures, des bâtiments, des navires et des équipements de raffinerie (Shikika, 2023). Nombreux de leurs produits dérivés, par exemple, les carbures de Ta et les carbures de Nb sont utilisés dans la fabrication des objets de coupe. Par ailleurs, le Ta est largement utilisé en électronique dans la fabrication des condensateurs. Le Ta_2O_5 pure est utilisé dans la fabrication des fines couches diélectriques (Deblonde, 2022).

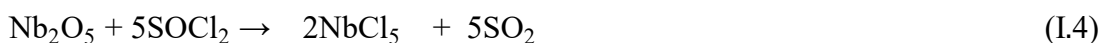
I.1.5 Chimie des oxydes de niobium et d'oxyde de tantale

Les oxydes de Ta et de Nb sont insolubles dans les solutions d'acides inorganiques à l'exception de l'acide fluorhydrique (HF). Ces oxydes sont synthétisés à partir des oxydes hydratés par calcination (Nete, 2013). Les oxydes hydratés de Ta ou de Nb paraissent plus réactifs en milieu alcalin. Pour des solutions faiblement basiques ($7 < \text{pH} < 9$), les espèces en solutions sont instables et finissent par précipiter sous forme de Ta_2O_5 et Nb_2O_5 , tous deux hydratés (Deblonde, 2022).

Le procédé de chloration transforme les oxydes de Ta et de Nb en deux produits (TaCl_5 et NbCl_5), qui peuvent être séparés par distillation fractionnée (Nete et al., 2017). La chloration consiste à une transformation d'un concentré de Ta et de Nb par le chlore gazeux à une température comprise entre $750\text{-}850^\circ\text{C}$. Les produits formés sont illustrés par les équations I.1 et I.2 (Shikika, 2023).



L'oxyde de Ta réagit avec CCl_4 (équation I.3) à haute pression et à haute température, par contre l'oxyde de Nb réagit à son tour avec le SOCl_2 (équation I.4) dans les mêmes conditions pour former le chlorure de Nb (Nete, 2013).



I.1.6 Minéralogie et minerais du tantale et du niobium

Actuellement, plus de 150 minéraux de Ta et de Nb sont connus (Nete, 2009). Le **Tableau I.2** montre les principaux minéraux de Ta et Nb (Nikishina et al., 2014). Le Ta et Nb sont associés dans les minerais de colombo-tantalite présents dans les roches durs tels que les pegmatites, les granites et le carbonatites (Gunn, 2013; Habinshuti et al., 2021; Habinshuti et al., 2022). Ils se trouvent dans la nature à l'état combiné avec d'autres éléments chimiques, jamais à l'état natif (Gunn, 2013). En grande partie, la plupart des minerais de Ta et de Nb rencontrés dans la croûte terrestre sont des oxydes (Nikishina et al., 2014). Très rares sont sulfurés, sulfatés ou phosphatés (Gunn, 2013). Néanmoins, il existe des minéraux de Ta et Nb dans la nature sous forme des silicates, sauf ils n'ont pas d'importance économique, leur teneur est très faible en ces métaux (Nikishina et al., 2014). La tantalite, colombite, le pyrochlore et la microlite sont les minerais de Nb-Ta les plus importants du point de vue économique (Alfonso et al., 2016; Nete et al., 2017).

Parfois les minerais de Ta-Nb renferment en teneur considérable les éléments radioactifs (Uranium et thorium), qui peuvent être une source potentielle d'exposition aux rayonnements (Kabuge et al., 2024).

Tableau I.2: Principaux minerais de Ta et de Nb et leur teneur en oxyde (Nete, 2009 ; Gunn, 2013).

Minerais	Formule	Ta ₂ O ₅ (%)	Nb ₂ O ₅ (%)
Colombite	(Fe, Mn) (Nb,Ta) ₂ O ₆	1-40	40-75
Tantalite	(Fe, Mn) (Ta, Nb) ₂ O ₆	40-80	2-30
Pyrochlore	(Na, Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (O,OH,F)	0-2	40-65
Microlite	(Na, Ca) ₂ Ta ₂ O ₆ (O,OH,F)	0-7	68-77
Tapiolite	(Fe, Mn) (Nb,Ta) ₂ O ₆	40-85	8-15
Ixiolite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe) ₄ O ₈	68,98	8,30
Wodginite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe)O ₂	45-70	1-15
Loparite	(Ta, Nb, Sn, Mn, Fe)O ₂	0,5- 3	5-20

I.1.7 Contexte géologique du coltan de la région du Kivu

La zone d'exploitation de Mwenga se trouve dans la zone mésoprotézoïque Kibarienne de la région du Kivu-Maniema. Le Kibara belt est une province métallogénique abritant plusieurs gisements

avec de métaux tels que Ta-Nb-W-Sn (Tack et al., 2010). Suite au manque de route, de la topographie et de l'insécurité, une grande partie de cette zone est restée difficile à accéder. Ce qui a fait que les unités d'exploitation des minerais n'ont pas encore été cartographiées comme cela a déjà été fait dans la Province du Katanga. Le cadre géologique et la minéralisation reste peu connue dans cette zone (Ilombe et al., 2017).

I.2 Méthodes de traitement physique et d'enrichissement du minerai

I.2.1 Méthodes gravimétriques

Lors de l'enrichissement des minerais de Ta et Nb, les méthodes gravimétriques sont les plus utilisées en raison de la densité des minerais de Ta-Nb comprise entre 4,5 et 8,3 g/cm³ (Mirji et al., 2016). Les minerais de Ta -Nb sont séparés des roches légères telles que feldspaths, le quartzite et le quartz (Nikishina et al., 2014). La séparation gravimétrique devient inefficace pour les minerais de faible teneur en tantale contenant des impuretés (Shikika et al., 2020). Ils sont séparés par la flottation, la séparation électromagnétique et électrique (Nikishina et al., 2014).

I.2.2 Séparation électromagnétique

La séparation magnétique permet de séparer le minerai des impuretés. Avec cette technique, la plupart des impuretés ferromagnétiques sont séparées du minerai par aimantation. Le minerai de coltan exploité artisanalement en RDC est séparé de ses impuretés par séparation électromagnétique à l'aide d'une pince magnétique (Nete, 2013).

I.2.3 Flottation

La flottation consiste à utiliser un collecteur cationique à base d'acide oxalique et d'amine comme agent dispersif. Le pH est maintenu entre 2,5 à 3,5 en utilisant des acides tels que l'acide chlorhydrique, fluorosilicique. A l'échelle industrielle, la flottation est appliquée uniquement pour le minerai du pyrochlore dans les compagnies de Catalao au Brésil et Niobec au Canada. Elle permet la séparation du pyrochlore avec d'autres impuretés de la gangue (Shikika et al., 2020).

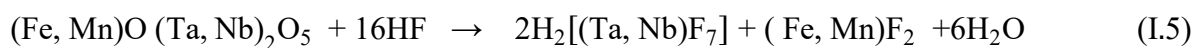
I.3 Méthodes de décomposition et de mise en solution du coltan

I.3.1 Lixiviation acide

Le processus de décomposition du minerai de Ta-Nb est constitué d'une série d'étapes complexes qui visent à enrichir le minerai (Kabangu, 2014). La dissolution complète de Ta-Nb implique une

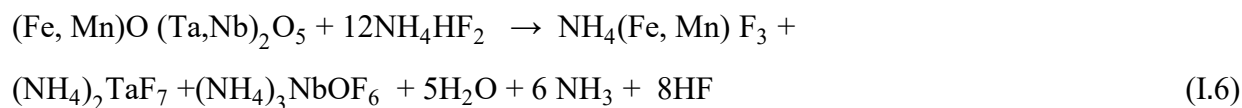
digestion du minerai dans l'HF à une température de 80 à 100°C (Shikika et al., 2021) ou mélangé avec H₂SO₄ (Wang et al., 2009 ; Nikishina et al., 2014). L'HF est capable de mettre en solution 90% de Ta-Nb, lors de la décomposition d'un minerai de colombite ou de tantalite (Shikika et al., 2021). L'investigation sur l'utilisation de HF mélangé avec H₂SO₄ montre que H₂SO₄ diminue la volatilisation dans l'atmosphère et améliore le rendement d'extraction du Ta et Nb (Nete, 2009). Bien que la décomposition à HF ait un bon rendement de mise en solution de Ta-Nb (Zhu & Cheng 2011), elle pose un problème de pollution de l' environnement (Kabangu, 2014). Durant la décomposition, il y a rejet des toxiques dans l'environnement pouvant avoir d'impacts sur les humains, et causant la corrosion des équipements industriels (Wang et al., 2009; Wang et al., 2010 ; Berhe et al., 2018). En plus, les eaux usées de lixiviation contiennent des ions fluor qui nécessitent un traitement avant leur évacuation, ce qui augmente le coût de production du procédé à l'industrie (Kabangu & Crouse, 2012).

La décomposition du minerai de Ta-Nb par HF conduit à la formation de quatre complexes à savoir, [TaF₇²⁻], [TaF₆⁻], [NbF₆⁻] et [NbOF₅²⁻] (Zhu & Cheng, 2011 ; Nete, 2013). En fonction de la concentration acide, Ta réagit avec HF à concentration faible pour former [TaF₆⁻] et à de concentration élevée pour former [TaF₇²⁻]. De même, le Nb réagit avec HF à faible concentration pour former [NbOF₅²⁻] et à concentration élevée pour former [NbF₆⁻] (Mirji et al., 2016). L'équation I.5 montre les produits formés lors de la dissolution complète du coltan à des concentrations élevées de HF (Berhe et al., 2018).



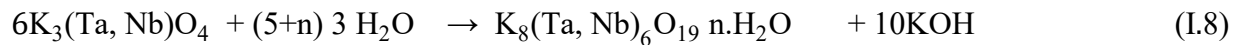
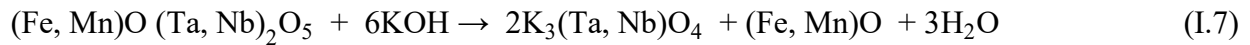
I.3.2 Décomposition au bifluorure d'ammonium

Le bifluorure d'ammonium (NH₄H.FHF) est une forme de HF moins dangereux dans le transport et dans l'utilisation. Son utilisation apparait comme une alternative sérieuse à HF (Shikika et al., 2021). La décomposition du minerai de Ta-Nb par le NH₄H.FHF suivie d'une mise en solution à l'eau permet d'éliminer les impuretés. Ces impuretés sont insolubles dans l'eau et sont facilement éliminées par filtration. La réaction globale du coltan avec le NH₄H.FHF est illustrée par l'équation I.6 (Kabangu & Crouse, 2012).

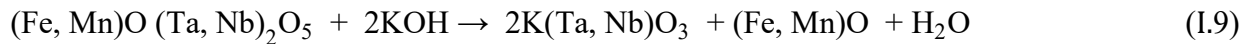


I.3.3 Décomposition alcaline

Dans le traitement des minerais à faible teneur en Ta-Nb, la fusion alcaline a suscité un intérêt considérable ces dernières décennies. Cela pour pallier aux problèmes liés à l'utilisation de HF. La fusion alcaline implique l'utilisation des réactifs alcalins (NaOH, Na₂CO₃, KOH et K₂CO₃) (Ayanda & Adekola, 2011; Maiorov et al., 2011; Nikolaev et al., 2012). La décomposition du minerai de coltan par fusion avec KOH conduit à la formation de [K₃(Ta, Nb)O₄] à condition que le ratio minerai/ K₂O soit supérieur à 4 : 3 (Wang et al., 2010). L'hydrolyse de [K₃(Ta, Nb)O₄] conduit à la formation d'un composé soluble [K₈(Ta, Nb)₆O₁₉ · nH₂O]. Les réactions globales peuvent être décrites par les équations I.7 et I.8 (Wang et al., 2009; Berhe et al., 2018):



Au cours de la fusion alcaline, une réaction indésirable survient dépendamment du ratio minerai /K₂O, il se produit la formation des composés insolubles [K(Ta, Nb)O₃] (équation I.9) (Wang et al., 2009):



I.4 Méthodes de purification des oxydes mixtes en milieux basiques

I.4.1 Évaporation-cristallisation et acidification

Dans le milieu alcalin, des oxydes de haute qualité sont produits par évaporation, cristallisation et calcination (Wang et al., 2009). La **Figure I.2** montre les différentes étapes lors de la production des oxydes mixtes par évaporation-cristallisation. L'augmentation de la concentration de KOH diminue la solubilité de [K₈(Ta, Nb)₆O₁₉]. L'évaporation de KOH s'effectue à 80°C suivie d'une cristallisation à 30°C, ce qui produit des cristaux de [K₈(Ta, Nb)₆O₁₉] (Wang et al., 2009). Les solides obtenus peuvent être dissouts dans l'eau pour récupérer les impuretés insolubles dans l'eau.

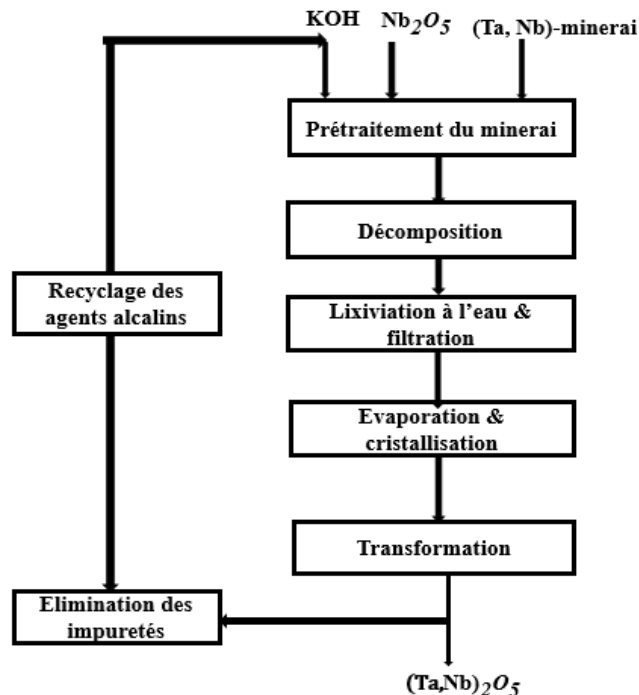
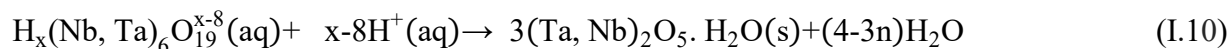


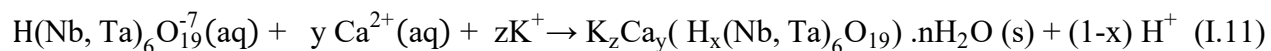
Figure I.2: Production des oxydes par évaporation cristallisation (Wang et al., 2009).

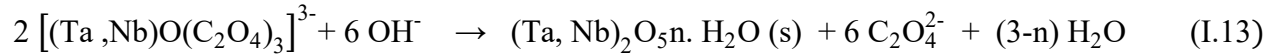
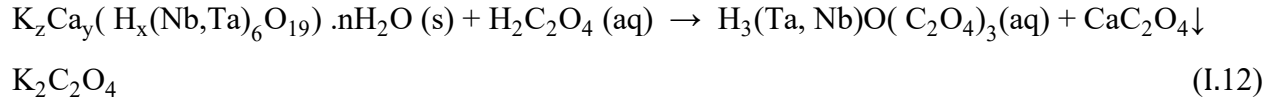
L'acidification du milieu est un autre procédé conduisant à précipiter le Ta-Nb en un mélange d'oxydes mixtes comme le montre l'équation I.10 (Deblonde et al., 2016). Après calcination à 800°C, ces oxydes hydratés peuvent conduire aux oxydes mixtes de Ta-Nb (Wang et al., 2009). Le procédé à l'acide sulfurique étant plus envisagé, néanmoins il nécessite une grande consommation en acide ce qui influence le coût ; il est jugé moins économique par plusieurs chercheurs (Deblonde al., 2016 ; Habinshuti et al., 2022).



I.4.2 Précipitation par des réactifs à base de calcium

La production des oxydes mixtes de Ta-Nb en milieu alcalin en utilisant les réactifs à base de calcium ($CaCl_2$, $Ca_2(CH_3COO)^+$, $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, $Ca(EDTA)^{2-}$) passe par plusieurs étapes (Deblonde et al., 2016 ; Shikika et al., 2022). En premier, précipitation par des réactifs à base de calcium (équation I.11), en deuxième lixiviation oxalique (équation I.12) et en dernier lieu, production des oxydes mixtes (équation I.13) par des hydroxydes ($NaOH$, KOH et NH_4OH), en majorité alcalin (Menczel et al., 2004; Deblonde et al., 2019b).





Néanmoins, ce procédé génère beaucoup des déchets, ce qui augmente le coût de production. Le filtrat obtenu après précipitation à partir des réactifs à base de calcium nécessite un recyclage (Deblonde et al., 2016). De même, l'acide oxalique coûte très cher (Deblonde et al., 2019b). En plus, la production de $(\text{Ta, Nb})_2\text{O}_5$ en milieu alcalin en passant par précipitation à base de calcium est coûteuse en terme de temps, mais aussi possède un grand impact sur l'environnement .

I.4.3 Production des oxydes mixtes par précipitation par le carbonate de guanidine

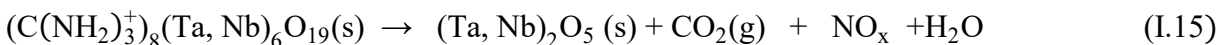
Récemment d'autres voies de précipitation de Ta-Nb en milieu alcalin moyennant un procédé jugé vert ont été amorcées par les chercheurs (Ogi et al., 2018 ; Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023). Le carbonate de guanidine a été utilisé dans ces études et s'est montré une alternative sérieuse pour précipiter le Ta-Nb, mais aussi une méthode respectueuse de l'environnement par rapport aux procédés décrits précédemment.

Le sel de carbonate de guanidine $(\text{CN}_3\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{CO}_3$ est utilisé comme agent précipitant pour extraire le Ta-Nb dans les lixiviats alcalins (Habinshuti et al., 2023). Une étude réalisée par Ogi et al., (2018) a montré que la guanidine a une grande sélectivité de précipiter le Ta et le séparer du Si et W sans modification de pH à la température ambiante en un temps très court. Les résultats obtenus dans cette étude ont montré une récupération du Ta et Nb jusqu'à 99,6% dans les lixiviants.

La guanidine forme en solution aqueuse un cation stable, cela est dû à la stabilité de résonance de sa structure et son pouvoir de solvatation. Lors de l'ajout de la guanidine à une solution alcaline contenant le Ta et le Nb, $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ interagit avec les deux métaux (ayant des propriétés similaires) et avec d'autres métaux polyoxometalates. La réaction conduit instantanément à un précipité comme illustre l'équation (I.14) (Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023).



L'avantage de ce procédé est que le précipité formé (Ta-Nb-guanidine) se décompose par calcination à 900°C dans un intervalle de temps court. La calcination du précipité (Ta, Nb) –guanidine produit en un mélange d'oxyde de Ta-Nb avec dégagement du dioxyde de carbone (équation I.15).



I.5 Méthodes d'Analyse

I.5.1 Fluorescence aux rayons X

La fluorescence aux rayons X est une technique puissante exploitée pour obtenir une information sur l'analyse qualitative et quantitative élémentaire d'un échantillon ou d'un mélange. Elle est beaucoup plus appliquée dans la caractérisation des échantillons solides, en particulier dans l'analyse des échantillons des minerais (Fatima & Hakima, 2014). C'est une analyse multi-élémentaire, rapide et non-destructrice qui permet d'analyser les métaux, ciment, céramiques, verre, les huiles (Teggen, 2019). La **Figure I.3** illustre les deux types de spectromètres qui existe ; un à dispersion en énergie et l'autre à dispersion en longueur d'onde (Rouessac & Annick, 2004; Fatima & Hakima, 2014).

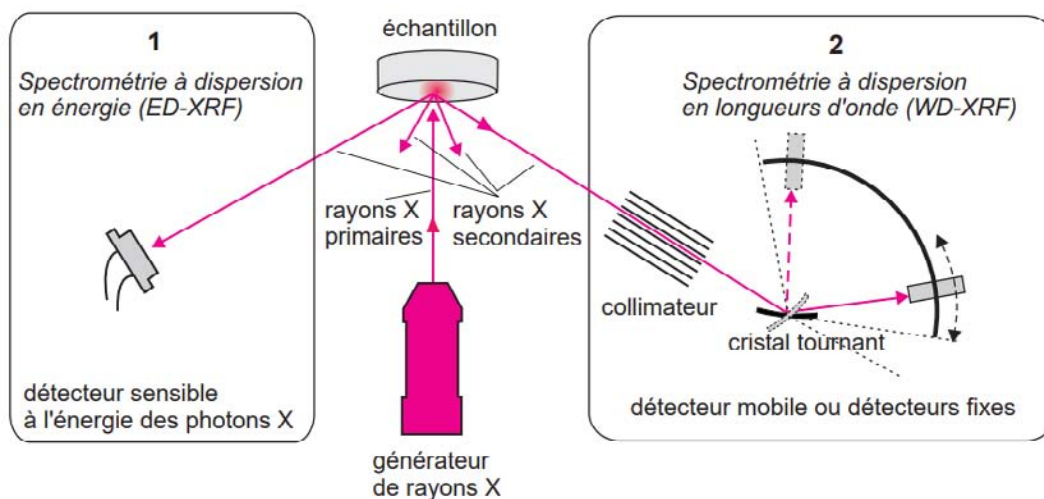


Figure I.3: Spectre en énergie (ED-XRF) et Spectre en longueur d'onde (WD-XRF) (Rouessac & Rouessac, 2004).

Le principe consiste à irradier un échantillon finement broyé par un rayonnement ou par un faisceau des particules, généralement par des électrons ayant suffisamment d'énergie. Sous l'action des rayonnements, les électrons de la couche profonde des éléments constitutifs acquièrent une énergie supplémentaire qui leur permet de passer d'un état fondamental à l'état excité (Thirion-merle et al., 2016). Il se produit une éjection des électrons de la couche profonde. Une fois les électrons de la couche profonde sont éjectés, il se crée une instabilité (Guegan, 2010). Il se produit un arrangement atomique où les électrons de niveau élevé reviennent au niveau inférieur. Il y a production d'une émission d'un rayon X caractéristique (Fatima & Hakima, 2014 ; TIC, 2019). Ces photos

constituent des raies caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon (Thirion-merle et al., 2016). L'analyse de ces raies permet de cerner les éléments chimiques qui constituent l'échantillon, ainsi que leurs teneurs. La **Figure I.4** illustre le principe de la fluorescence aux rayons X.

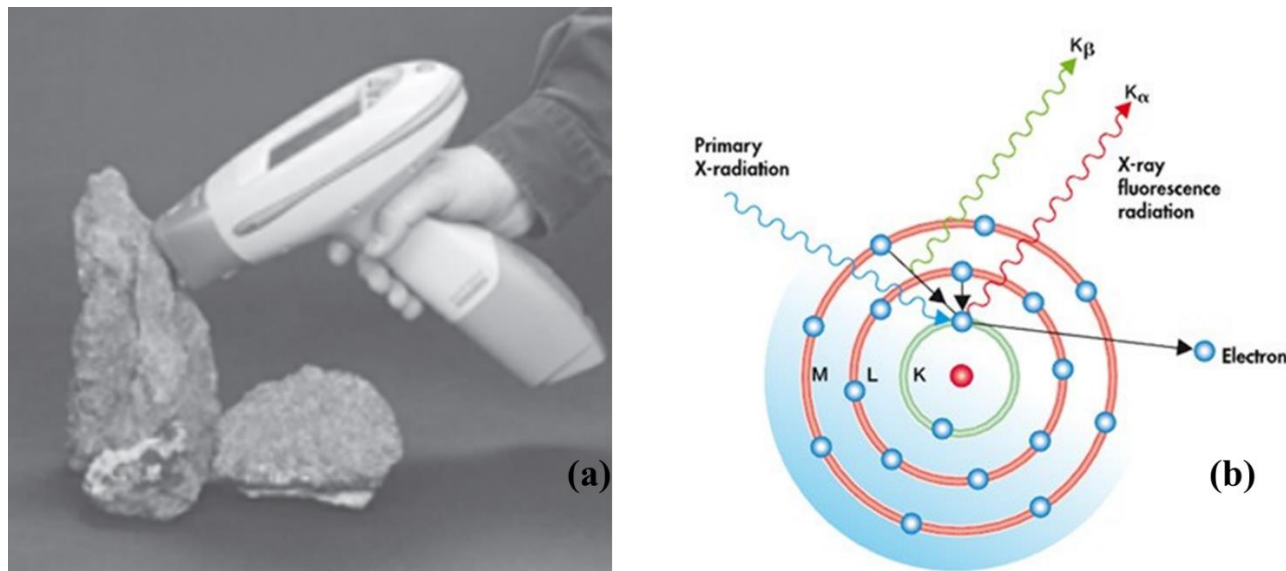


Figure I.4: (a) Photographie appareil XRF, (b) Principe de la fluorescence aux rayons X et transitions possibles (Rouessac & Annick, 2004).

I.5.2 Diffractométrie aux rayons x (DRX)

La diffraction aux rayons X (DRX) est une technique non destructive utilisée pour caractériser les matériaux cristallins. Il donne des informations sur la phase cristalline, sur la structure, la taille des grains, la cristallinité et l'orientation des cristaux (Teggen, 2019; Yang et al., 2022). Elle est basée sur l'interférence entre les rayons X monochromatiques et l'échantillon cristallin. Lorsqu'un faisceau monochromatique des rayons X entre en collision avec un cristal, il y a interaction élastique entre le rayonnement incident et les nuages électroniques de chaque atome (Djouama, 2011; Bunaciu et al., 2015). Les pics DRX sont produits par interférence constructive des rayons X diffusés à des angles spécifiques à partir de l'ensemble des plans du réseau de l'échantillon (Serna et al., 2014; Sabrina, 2015). Les intensités maximales sont déterminées par la distribution des atomes dans l'ensemble de réseau. Par conséquent, le motif de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale des arrangements atomiques périodiques dans un matériel (Bunaciu et al. 2015). Un diffractogramme est caractéristique de chaque échantillon analysé et l'intensité des pics est proportionnelle à la nature de la phase minérale présente dans l'échantillon. Les interactions des rayons

X incidents avec l'échantillon diffractent si la condition satisfait à la loi de Bragg suivant l'équation I.16. et la **Figure I.5** illustre le principe expérimental (Serna et al., 2014; Teggen, 2019).

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad (I.16)$$

Avec : n : un entier ; λ : la longueur d'onde ; d : la distance interarticulaire et θ : l'angle de diffraction.

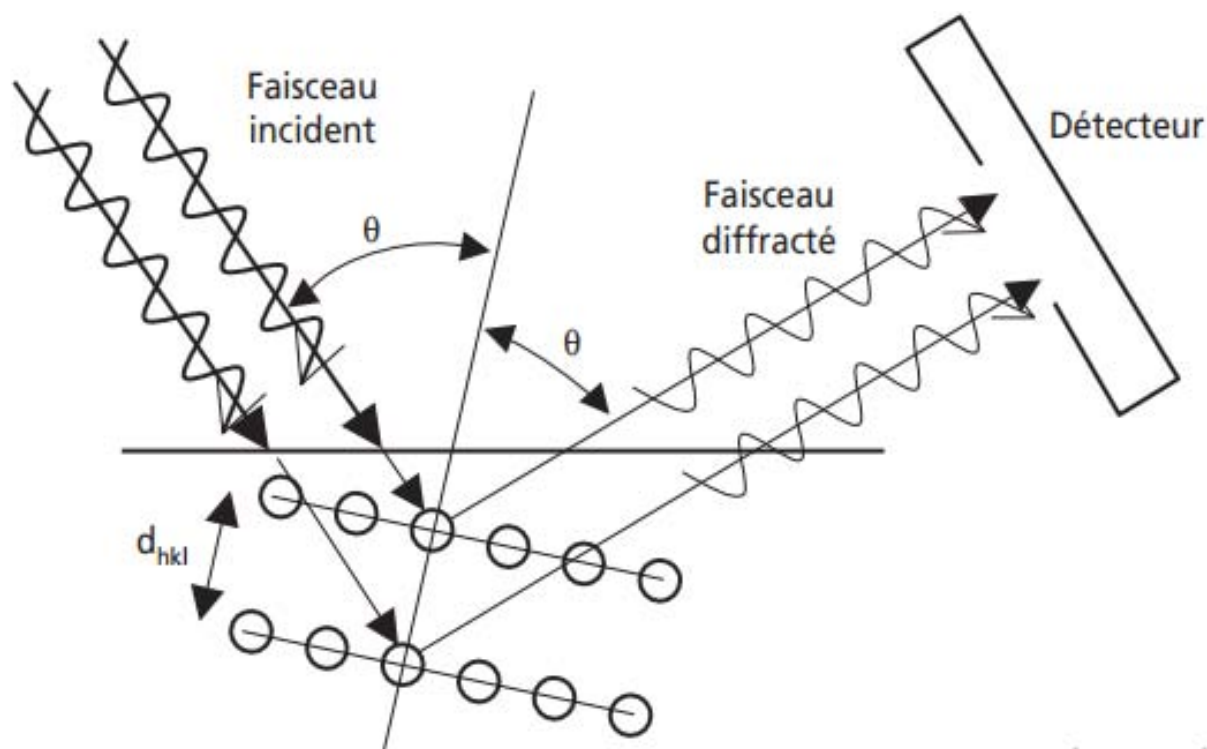


Figure I.5: Schéma de principe du montage utilisé pour étudier le spectre d'un tube à rayons X (Dupeux, 2005).

I.6 Aspects de la modélisation thermodynamique

I.6.1 Base de données thermodynamiques

Plusieurs bases des données thermodynamiques permettent de simuler les procédés chimiques et hydrométallurgiques. Parmi lesquels on trouve HSC chemistry, FactStage, Thermo-Calc (Guo et al., 2018). Dans le cadre de ce travail, nous détaillons HSC chemistry, qui a été utilisé dans ce travail.

HSC chemistry est outil informatique qui a été développé en 1970 au centre de recherche Outokumpu en Finlande pour rendre les calculs thermodynamiques faciles et pour aider les universités et les écoles dans les études chimiques (Guo et al., 2018 ; Kolesnikov et al., 2022). Au niveau mondial, le logiciel HSC chemistry contient une base des données intégrées. Sa dernière version

contient des propriétés thermodynamiques détaillées de plus de 22000 substances inorganiques (Kolesnikov et al., 2022). Il est conçu pour les types des réactions chimiques et les calculs des équilibres des compositions chimiques. Sa base des données thermochimiques contient l'entropie(S), l'enthalpie(H) et la capacité calorifique (C) de 17000 composés chimiques(Guo et al., 2018 ; Li et al., 2019). En chimie, il offre des méthodes puissantes pour étudier les effets des différentes variables sur l'équilibre du système. Tandis qu'en hydrométallurgie, l'option E-pH diagramme de HSC chemistry permet d'étudier la dissolution, la corrosion d'un matériau (Smith, 1996).

I.6.2 Equation thermodynamique

En thermodynamique, il existe une fonction d'état ΔG qu'on appelle énergie libre de Gibbs, qui permet de relier l'enthalpie (H), l'entropie(S) à la spontanéité de la réaction chimique. L'énergie libre de Gibbs permet de cerner si la réaction peut se dérouler dans les conditions données de températures et des pressions. L'enthalpie d'un système est une fonction d'état qui relie le système à son environnement (Warzée, 2015). Il est la mesure de l'ordre dans un système. Par contre, l'entropie d'un système est une mesure de nombre de fois dont l'énergie peut se distribuer dans un système. L'énergie libre de Gibbs pour les réactions chimiques est calculée par l'équation I.17 (Shen et al., 2018).

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S_T^\circ \quad (\text{I.17})$$

Avec : ΔG : énergie libre de Gibbs, ΔH_T° : enthalpie standard de la réaction à la température(T) et ΔS_T° : entropie standard de la réaction à la température (T).

I.6.3 Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix ou diagrammes potentiels électrochimiques ont été utilisés pour évaluer les zones de stabilité d'un matériau soumis à une variation d'un potentiel et de pH donné dans un milieu aqueux (Patel et al., 2019). Il est un outil important utilisé pour étudier la corrosion des métaux dans un milieu aqueux. Ces diagrammes de phase électrochimique dérivés des lois de la thermodynamique d'équilibre, et sont devenus incontournables dans l'étude de la corrosion (Zagalskaya et al., 2023). Le diagramme E-pH (Pourbaix) montre la stabilité des espèces en solution. De même, il permet la localisation du domaine d'immunité, de passivation et de corrosion d'un métal en fonction du potentiel et du pH. Ce diagramme est utilisé pour guider la réalisation

d'une étude, ou soit pour l'interprétation des résultats expérimentaux (Chivot, 2004). Ces dernières années, les outils informatiques permettent de fournir des diagrammes de Pourbaix plus complets (Singh et al., 2017).

I.7 Méthodologies de plan expériences

I.7.1 Généralités sur le plan d'expériences

Les plans d'expériences constituent une stratégie de planification des expériences afin d'aboutir à des conclusions solides et adéquates (Ahmed, 2019). Les difficultés liées à l'organisation des expériences ont poussé les chercheurs à recourir aux méthodes de plan d'expériences pour obtenir les conditions optimales. Ces méthodes ont été appliquées en agronomie, statistique et en industrie chimiques, mécaniques et métallurgiques. Elles ont été développées et ont eu d'ampleur à cause des inconvénients des méthodes classiques, qui demandent de faire beaucoup d'essais et qui s'effectuent sans planification (Kheireddine, 2009; Jin et al., 2014 ; Ahmed, 2019). Le logiciel Minitab est l'un de logiciel utilisé dans ce cadre, il est le logiciel utilisé dans ce travail.

La méthode de Taguchi était la plus rencontrée dans la littérature pour la lixiviation des minerais. Actuellement, la méthode de Taguchi est beaucoup critiquée pour divers reproches ; dans ce modèle les interactions d'ordre supérieur à deux sont négligées. Pour la méthode de Taguchi, la construction du graphe suppose la connaissance des interactions d'ordre influent et non influent. Dans l'application de la méthode de Taguchi, seule la connaissance approfondie des méthodes des plans d'expériences permet d'éviter les erreurs. Elle est qualifiée d'une méthode risquée mise en place par Taguchi pour permettre l'utilisation de nos spécialistes (Kheireddine, 2009).

De nos jours la méthode de surface des réponses est préconisée pour la lixiviation des minerais.

I.7.2 Méthodologie de surface des réponses

La méthodologie de surface des réponses (MSR) est une technique statistique et mathématique permettant une bonne modélisation et une bonne compréhension de la réponse (variable d'intérêt) (Ahmed, 2019 ; Li et al., 2020). Elle a été développée vers les années 1950 par deux chimistes Box et Wilson (Zeyneb, 2020). Elle est une méthode séquentielle qui permet d'optimiser les facteurs dans un procédé (Li et al., 2020). Elle a été utilisée en chimie analytique pour découvrir les conditions optimales d'un procédé d'extraction conduisant à une meilleure réponse. Dans tous les cas, la méthodologie de surface des réponses reste actuellement une technique utilisée pour l'étude des plusieurs variables contrôlables qui influencent les caractéristiques de performance d'un procédé

(Ferreira et al., 2007; Khaoula, 2021). Elle est souvent utilisée pour modéliser le phénomène une fois l'expérimentateur a déjà identifié les facteurs les plus importants qui influencent fortement sur la réponse étudiée. Les facteurs qui influencent faiblement peuvent être négligés (Khaoula, 2021). Le nombre réduit des essais, la détermination des conditions opérationnelles optimales d'un système et l'évaluation des interactions font que la MSR est devenue une technique robuste dans la recherche (Jin et al., 2014).

L'ensemble des points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface qu'on appelle surface de réponse. En réalité, on ne connaît que quelques réponses (variables d'intérêt) qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur (Goupy & Creighton, 2006). La **Figure I.6** illustre la répartition des points d'études sur une surface des réponses.

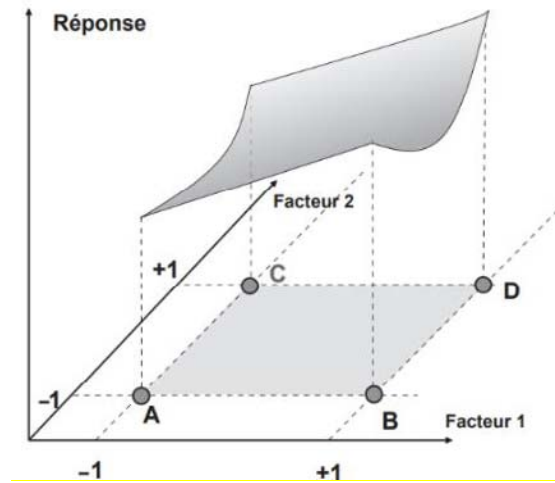


Figure I.6: Illustration de la surface de réponse (Goupy & Creighton, 2006).

Dans ce plan, un modèle mathématique du second degré (équation I.18) avec interaction d'ordre 2 permet de décrire la réponse. Dans ce modèle, les effets linéaires, les effets quadratiques des facteurs et les effets d'interactions peuvent être évalués (Jin et al., 2014 ; Li et al., 2020). Dans le cas où la réponse est exprimée par un modèle linéaire indépendamment des facteurs, elle peut être expliquée par l'équation I.19 (Li et al., 2020).

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+k}^k \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \quad (I.18)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \varepsilon \quad (I.19)$$

Avec : Y : la fonction de réponse ; β_0 : la constante polynomiale qui exprime l'effet moyen général ; β_i , β_{ij} et β_{ii} : les coefficients des effets linéaires, quadratique et interactions respectivement ; x_i , x_j : représentent les variables codées indépendamment ; ε : le terme d'erreur.

Parmi les conceptions factorielles du second ordre à trois niveaux le plus rencontrées, on trouve le plan Box-Behnken (PBB), le plan composite centré (PCC) et la matrice Doehlrt. Ces plans diffèrent en ce qui concerne les points expérimentaux et le nombre de niveaux des variables (Ferreira et al., 2007). Contrairement au plan composite centré, le plan Box-Behnken est beaucoup plus efficace et performant, ce qui justifie son utilisation dans ce travail.

Le plan Box-Behnken (PBB) est l'un des plans expérimentaux les plus utilisés en science (Khaoula, 2021). En 1960, Box et Behnken ont proposé un modèle qui permet de décrire le second degré. Dans un Box-Behnken, la matrice des facteurs ont trois niveaux : +1, 0 et -1. Ces plans possèdent des propriétés de séquentialité et sont simples à mettre en œuvre. Ce plan est spécialisé pour les plans à des facteurs ayant 3 niveaux (Ahmed, 2019). Il a été appliqué en chimie analytique, notamment dans l'optimisation des méthodes spectro-analytiques, chromatographiques et électrophorèses capillaires (Ferreira et al., 2007).

I.7.3 Analyse du modèle ajusté

Après exécution du plan d'expérience et l'analyse des résultats obtenus expérimentalement, l'étape qui suit est l'ajustement du comportement de la réponse par une équation mathématique. Parfois, le modèle mathématiquement obtenu après ajustement ne décrit pas de manière concrètement le domaine expérimental étudié (Khaoula, 2021). Afin de garantir que le modèle mathématique fournit une approximation adéquate du comportement de la réponse, l'analyse de la variance (ANOVA) est souvent utilisée pour évaluer la qualité prédictive d'un modèle (Li et al., 2020). Les paramètres, ANOVA à considérer sont : le coefficient de détermination R^2 , R^2 ajusté, R^2 prévu, l'inadéquation de l'ajustement, la valeur p du modèle et la valeur s (Ahmed, 2019; Li et al., 2020).

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES

II.1 Description de la zone d'échantillonnage et échantillonnage

Cette étude a été menée sur un échantillon en provenance de la zone d'exploitation artisanale de Mwenga, plus précisément dans la chefferie de basile, dans la province du Sud-Kivu. Cette zone est l'une des grandes réserves des ressources minérales de coltan dans la région du Kivu, située à 120 Km de la ville de Bukavu. Avant de faire une descente sur terrain, les acteurs clés du secteur minier, notamment la SAEMAP/Bukavu et la division de mine nous ont donné la liste de tous les sites miniers opérationnels au Sud-Kivu. Les sites d'échantillonnage étaient choisis parmi les sites non encore étudiés se trouvant dans la zone non-occupée par les groupes armés, les plus accessibles et opérationnels en cette période. La **Figure II.1** montre les différents points d'échantillonnage localisés sur la carte du Sud-Kivu.

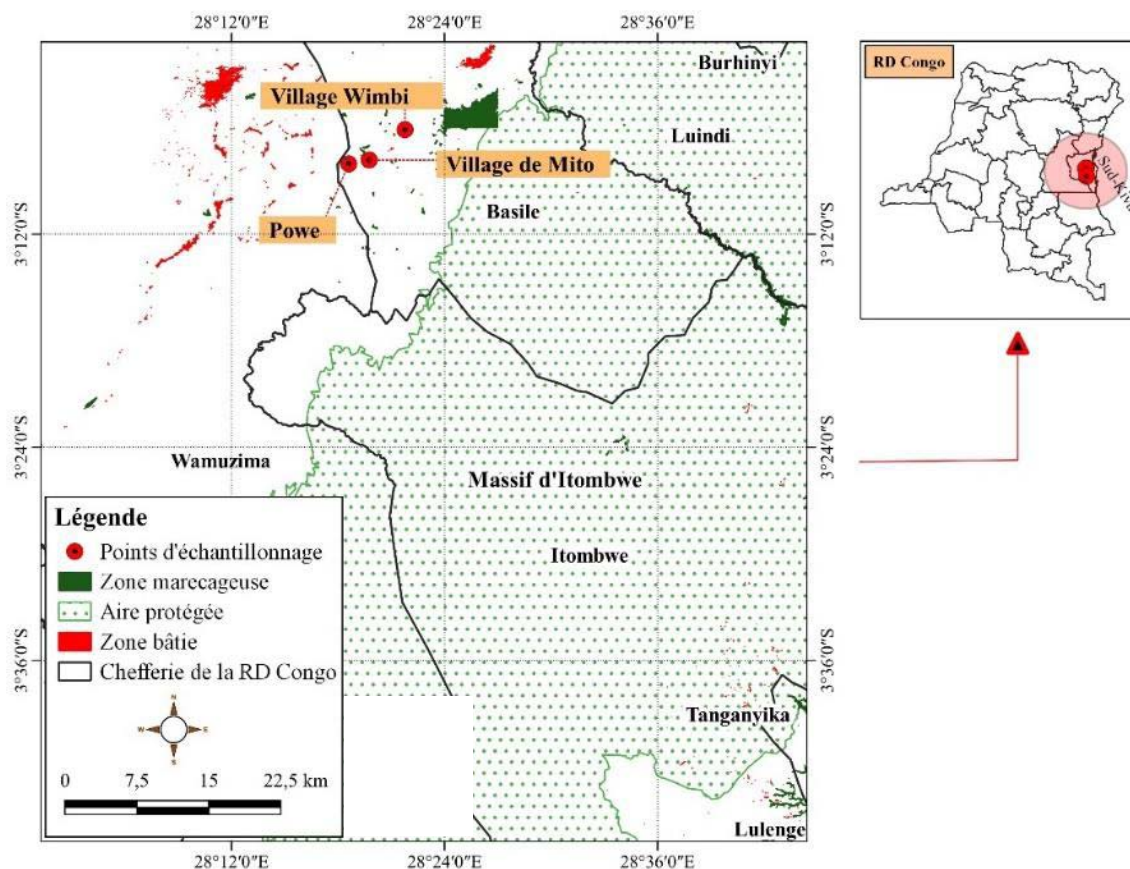


Figure II.1: Carte illustrative de la zone d'échantillonnage.

Les échantillons ont été collectés, en février 2022, dans différents puits sur trois sites (**Figure II.1**) : Wimbi, Mito, Powe. Au moment de l'échantillonnage, les coordonnées géographiques ont été récoltées à l'aide d'un GPS de marque GARMIN (**Figure 1a** en **Annexe 1**). La dose effective a été mesurée à l'aide d'un compteur Geiger-Müller de marque RADEX (**Figure 1b** en **Annexe 1**). Après destruction de la roche à l'aide des biurets et marteau, l'opération de lévigation qui consiste à séparer le coltan de la gangue (impuretés) s'en est suivie. La procédure consistait à déposer le minerai se trouvant sur une bêche dans un canal où draine une rivière environnante pour faire entraîner les impuretés des faibles densités. Le coltan ayant une densité supérieure reste sur la bêche. Après cette opération, le coltan a été séché au soleil et les minerais ferromagnétiques ont été séparés du coltan grâce à un aimant par séparation magnétique. L'échantillon a été prélevé sur le coltan tiré dans chaque puits. A la fin, les échantillons prélevés dans différents puits ont été homogénéisés, puis mélangés à l'aide d'une spatule en plastique pour constituer un échantillon composite représentatif de tous les sites. Cet échantillon a été conservé dans le laboratoire de l'URSTIME-ISP/Bukavu, jusqu'à la réalisation de cette étude.

II.2 Prétraitement physique des échantillons

II.2.1 Préparation de l'échantillon brut

L'échantillon brut a été préparé par la méthode de quartage, qui est une étape indispensable pour une meilleure représentativité de l'échantillon d'un matériau solide. Dans cette méthode, l'échantillon de départ est divisé en quatre fractions, puis on choisit au hasard deux fractions que l'on mélange pour constituer un nouvel échantillon. L'échantillon obtenu peut subir d'autres quartages jusqu'à l'obtention d'une masse proche de l'échantillon voulu (Gerlach et al., 2002 ; Campos-M, 2017). La **Figure II.2** montre l'échantillon composite prélevé sur les sites d'échantillonnage et l'échantillon brut préparé. Un échantillon représentatif de 500g a été préparé à partir de 10,35Kg de coltan de Mwenga par la méthode de quartage décrite par Pauline et al., (2020). La procédure consiste à mélanger vigoureusement l'échantillon de départ pour le rendre homogène à l'aide d'une spatule en plastique pendant 30 minutes. L'échantillon déjà homogénéisé a été divisé en quatre fractions, tout en choisissant deux fractions au hasard sur le quatre. A chaque étape deux fractions choisies et ont été encore mélangées. Le mélange obtenu a été ensuite divisé de nouveau en quatre fractions. Deux fractions ont été choisies au hasard et mélangées de nouveau. Ainsi de suite jusqu'à réaliser quatre quartage pour obtenir une masse de l'échantillon proche de 500g.



Figure II.2: a) Echantillon global et (b) échantillon représentatif de 500g.

Le **Tableau II.1** montre les réactifs, les appareils et les matériels utilisés dans ce travail.

Tableau II.1. Matériels et appareils de laboratoire utilisés.

Réactifs	Appareils	Matériels
Carbonate de potassium	Spectrophotomètre XRF Tal-X	Concasseur en fer
Carbonate de guanidine	Diffractionmètre DRX Panalytical PRO	Bécher en borax
	GPS Garmin	Fiole à vide
	Compteur Geiger-Müller RADEX	Creuset en corindon
	Pompe à vide et Plaque chauffante	Spatule en plastique
	Tamis en acier inoxydable	Bécher en téflon
	Broyeur-homogénéiseur RM 200	Papier filtre Whatman
	Tamiseuse HAVER	Boîte à pétri
	Four carbolite Geco CWF 1100	Bouteille de laboratoire
Balance analytique GH-202	Entonnoir Buchner	

II.2.2 Concassage et broyage

L'échantillon représentatif préparé a été soumis à deux opérations de réduction des tailles des particules, notamment le concassage suivi d'un broyage. Le concassage et le broyage de l'échantillon brut ont été réalisés suivant la procédure décrites dans les recherches précédentes (Habinshuti et al., 2021 ; Kabuge et al., 2024) avec quelques modifications. La **Figure II.3** montre la manière dont l'échantillon représentatif a été concassé et tamisé. L'échantillon a été concassé à l'aide d'un mortier et pilon manuel en fer. Après concassage, la poudre obtenue a été tamisée à l'aide d'un tamis en acier inoxydable de 2 mm de diamètre de taille des particules, jusqu'à ce que toute la quantité ait traversée ce tamis.



Figure II.3 : (a) Concassage, (b) tamisage avec un tamis de 2mm.

La poudre obtenue après concassage a été broyée à l'aide d'un broyeur-homogénéiseur de marque RM200 (**Figure 2** en **Annexe 1**) pendant 10 minutes. Une prise de 100 g a été considérée par broyage. Le broyeur utilise un mortier fixe et un pilon mobile réalisant un mouvement de rotation. Il broie et au même moment il triture et mélange la poudre du minerai à traiter. A chaque broyage, 100 g d'échantillon ont été pesés à l'aide d'une balance analytique de marque GH-202.

II.2.3 Classification granulométrique

La classification par taille des particules est l'une des étapes préliminaires de traitement d'un minerai (Shikika et al., 2020). Dans le but d'avoir une idée sur la distribution granulométrique, la classification granulométrique est la méthode qui a été utilisée. Elle a été réalisée suivant la norme ISO 11277 :2020 (F) avec modification (Toufik, 2021 ; Rania & Nestrine, 2022).

Une masse de 412 g de poudre du minerai a été introduite sur le dernier tamis se trouvant sur une tamiseuse de marque HAVER (**Figure 3 en Annexe 1**) possédant des tamis en acier inoxydables, la classification s'est réalisée pendant 15 minutes. Cette masse a été pesée 4 fois sur une balance analytique de marque GH-202 pour une prise de 100 g par pesée sauf pour le dernier où 12 g ont été pesés. Quatre tamis ont été arrangés par ordre décroissant de taille des grains sur la tamiseuse. Les mailles des tamis sont respectivement : 150 μm , 106 μm , 75 μm et 45 μm . Ainsi, après classification granulométrique, les particules qui composent l'échantillon se sont réparties dans l'ordre de taille des particules : plus de 150 μm , entre 150 et 106 μm , entre 106 et 75 μm , entre 75 et 45 μm et moins 45 μm . A la fin de l'opération, le refus se trouvant sur chaque tamis a été pesé sur une la même balance analytique.

II.2.4 Préparation de l'échantillon pour l'analyse XRF

A partir de l'échantillon déjà broyé, un échantillon représentatif a été préparé par la méthode de quartage décrite par Pauline et al., (2020). Après broyage au broyeur RMN 200, la masse obtenue a été homogénéisée et mélangée avec une spatule en plastique pendant une quinzaine des minutes. L'échantillon broyé et homogénéisé a été divisé en 4 fractions. Sur ces dernières, 2 fractions ont été choisies au hasard puis mélangées de nouveau. Les deux fractions mélangées ont été divisées de nouveau en 4 fractions, et sur ces dernières, 2 fractions ont été choisies au hasard et u une masse de 90 g ont été pesés sur une balance analytique de marque GH-202.

II.3 Caractérisation des échantillons

II.3.1 Caractérisation chimique par fluorescence aux rayons X (XRF)

La fluorescence aux rayons X référenciée par la norme ISO 13196 :2013, est la méthode qui a été utilisée pour caractériser les échantillons de coltan. C'est une analyse multi-élémentaire déjà utilisée par plusieurs études antérieures (Shikika et al., 2021; Habinshuti et al., 2023; Kabuge et al., 2024) pour caractériser le minerai de coltan. Les échantillons ont été caractérisés avec le spectrophotomètre à fluorescence aux rayons X de marque TAL-X de l'OCC/Bukavu, image à la figure 4a en Annexe 1. Une quantité de 90 g de coltan a été mise dans un sachet et placé au-dessus du spectrophotomètre. Les échantillons ont été bombardés pendant 120 secondes avec les rayons X. Le mode d'analyse « minerais » a été choisi pour l'analyse.

Après les analyses XRF, la radioactivité en Bq/g a été déterminée grâce à la teneur en uranium et en thorium dans l'échantillon. Sachant que 1% d'uranium et 1% de thorium représentent des facteurs de conversion respectifs de 40,6 et 123(Bq/g)(TIC, 2019).

II.3.2 Caractérisation minéralogique par diffraction aux rayons X (DRX)

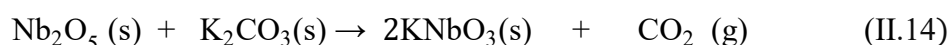
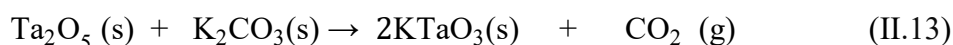
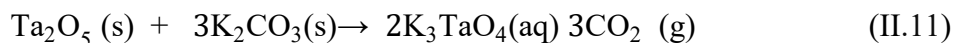
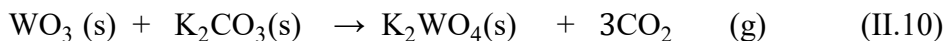
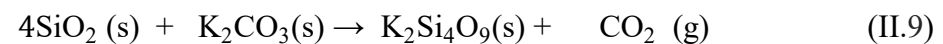
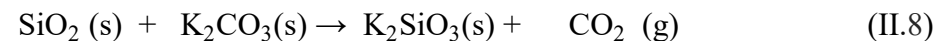
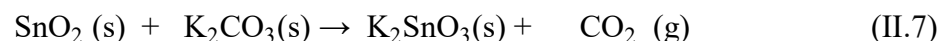
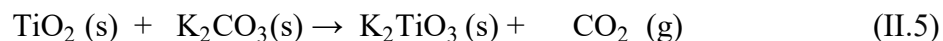
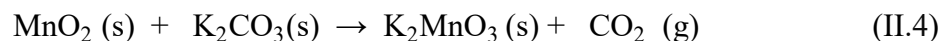
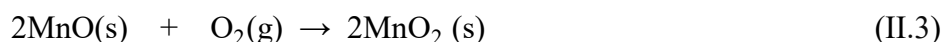
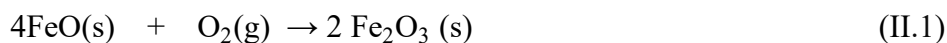
Des études récentes (Deblonde al., 2016 ;Habinshuti et al., 2022 ; Shikika et al., 2022) ont utilisé la diffraction aux rayons X pour identifier les phases minéralogiques présentes dans le minerai de colombo-tantalite. Dans ce travail, l'échantillon de coltan de Mwenga, les produits de fusion, les résidus de lixiviation et les oxydes mixtes produits ont été caractérisés par diffractométrie aux rayons X certifiée par la norme ISO 22262-3 :2016 relative aux matériaux solides avec modification (Guegan, 2010). Le diffractomètre de type Panalytical X'Pert PRO (image sur la **Figure 4b** en **Annexe 1**) de la Faculté des Sciences de l'Université de Namur, en Belgique, a été utilisé pour identifier les phases minéralogiques présentes dans le minerai de coltan de Mwenga. Il est fait d'anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$). L'échantillon a été pulvérisé avant d'être balayé entre 5 et $75^\circ 2\theta$ à une vitesse de $0,02^\circ 2\theta$ par seconde. L'identification des phases minéralogiques a été réalisée au moyen du logiciel Match.

II.4. Calcul des énergies libres de Gibbs des réactions chimiques et diagramme de Pourbaix

Les énergies libres de Gibbs des réactions illustrées par les équations (II.1 - II.14) ont été calculées dans le but d'étudier la spontanéité des réactions susceptibles de se dérouler lors d'un grillage du coltan par le carbonate de potassium. Ces équations présentent, de manière générale, les différents éléments qui composent le minerai de coltan. Shikika et al.(2021) a montré que le Fe, Mn, Al, Si et Ti sont les impuretés accompagnatrices du tantale et de niobium dans le minerai de coltan. Pendant la fusion alcaline, ces impuretés sont susceptibles de réagir sous forme des oxydes avec les alcalins en formant les produits bien déterminés.

Le logiciel HSC chemistry 6.0 a été utilisé dans ce travail pour modéliser les réactions chimiques étudiées. Il a été utilisé également dans les recherches menées par Fosu et al., (2020) et Shikika et al., (2021) pour modéliser respectivement le grillage des minerais de spodumène et de coltan avec le KOH. Pour modéliser le grillage de coltan par le K_2CO_3 , une gamme des températures comprises entre $800^\circ C$ à $950^\circ C$ a fait l'objet de cette étude. Cet intervalle de températures a été choisi du fait que le carbonate de potassium doit d'abord fondre (température de fusion $891^\circ C$) avant de réagir avec le minerai de coltan.

Ainsi, la procédure consiste à écrire l'équation chimique équilibrée de chaque réaction dans le logiciel HSC. Ce dernier génère l'enthalpie(H), l'entropie(S) et l'énergie libre de Gibbs(G) de la réaction chimique à chaque température. Du fait qu'il y a des réactions qui ne figurent pas dans la base des données HSC chemistry, les données ont été complétées par le diagramme de Pourbaix. Ceci dans le but d'étudier théoriquement quels sont les éléments chimiques accompagnateurs du Ta et Nb dans le minerai de coltan qui peuvent passer sous forme ionique dans les conditions de pH dans lequel on a réalisé l'extraction. On sait que le Ta et Nb ne sont solubles que dans les milieux alcalins avec un pH supérieur à 8 comme le montre Deblonde, (2022). Les diagrammes de Pourbaix de différents métaux tels que le Fe, Al, Si, Mn, Sn et W ont été réalisés à 25°C, en utilisant le mode « condensé », « aqueux neutre » et « ionique aqueux » pour évaluer la zone de corrosion de chaque métal. Cette température de 25°C a été choisie du fait qu'après le grillage, la mise en solution se réalise à la température ambiante avec de l'eau distillée. Les graphiques ont été tracés avec le logiciel originPro 2015.



II.5 Optimisation des paramètres de la fusion alcaline et analyse statistique

Dans cette étude, l'optimisation de l'extraction de Ta-Nb lors du grillage du coltan par le K_2CO_3 a été étudiée par la méthodologie des réponses surfaciques, suivant la matrice de Box-Behnken couplée à l'Analyse de la Variance ANOVA (Ferreira et al., 2007). Le logiciel Munitab 17 a été utilisé dans cette étude pour générer le plan d'expérience qui a été utilisé durant les expériences au laboratoire. Quatre paramètres ont été pris en compte pour établir ce plan d'expérience : la taille des particules du minerai, la température de fusion, la durée de fusion et le ratio K_2CO_3 /minerai. Les recherches précédentes (Wang et al., 2010; Shikika et al., 2021 ; Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023) montrent que tous ces paramètres ont une influence sur la mise en solution du Ta-Nb lors de la fusion alcaline. Mais le niveau optimal pour chaque paramètre n'a pas encore été étudié lors du grillage de coltan par le carbonate de potassium. Le **Tableau II.2** présente le plan d'expériences Box-Behnken qui a été mis en application lors de la réalisation des expériences au laboratoire. Pendant le grillage alcalin, 27 expériences répertoriées dans le tableau 3 ont été réalisées au laboratoire de l'Unité des Recherches en Sciences et Technologies Innovantes des Matériaux et de l'Environnement (URSTIME-ISP/Bukavu), en respectant l'ordre chronologique. Le niveau bas de chaque paramètre est représenté par -1, le niveau moyen par 0 et le niveau élevé par 1 dans ce plan d'expérience. Les résultats des rendements d'extraction de Ta et Nb obtenus expérimentalement ont été introduits dans le logiciel Munitab, l'Analyse statistique par ANOVA a permis d'évaluer la qualité des modèles mathématiques décrivant les effets de ces paramètres sur le rendement d'extraction de Ta et Nb. Sur ce, quatre modèles mathématiques ont été évalués, notamment le modèle linéaire, le modèle linéaire-carré, le modèle linéaire d'interaction et le modèle quadratique complet.

Tableau II.2: Plan d'expériences exécuté lors de la fusion alcaline du coltan de Mwenga par K_2CO_3 .

Numéro	Température	Granulométrie (μm)	Temps	Ratio
1	850(-1)	(Entre 150 et 106) (1)	2(0)	8,8(0)
2	950(1)	(Entre 106 et 75) (0)	3(1)	8,8(0)
3	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	3(1)	4,4(-1)
4	900(0)	(Entre 150 et 106) (1)	2(0)	13,2(1)
5	950(1)	(Entre 106 et 75) (0)	1(-1)	8,8(0)
6	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	8,8(0)
7	900(0)	(Entre 75 et 45) (-1)	1(-1)	8,8(0)
8	850(-1)	(Entre 75 et 45) (-1)	2(0)	8,8(0)
9	950(1)	(Entre 150 et 106) (1)	2(0)	8,8(0)
10	900(0)	(Entre 10 et 75) (0)	2(0)	8,8(0)
11	950(1)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	4,4(-1)
12	900(0)	(Entre 75 et 45) (-1)	3(1)	8,8(0)
13	850(-1)	(Entre 106 et 75) (0)	1(-1)	8,8(0)
14	900(0)	(Entre 150 et 106) (1)	2(0)	4,4(-1)
15	850(-1)	(Entre 106 et 75) (0)	3(1)	8,8(0)
16	950(1)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	13,2(1)
17	900(0)	(Entre 75 et 45) (-1)	2(0)	13,2(1)
18	900(0)	(Entre 150 et 106) (1)	1(-1)	8,8(0)
19	900(0)	(Entre 75 et 45) (-1)	2(0)	4,4(-1)
20	850(-1)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	4,4(-1)
21	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	3(1)	13,2(1)
22	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	1(-1)	4,4(-1)
23	900(0)	(Entre 150 et 106) (1)	3(1)	8,8(0)
24	950(1)	(Entre 75 et 45) (-1)	2(0)	8,8(0)
25	850(-1)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	13,2(1)
26	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	2(0)	8,8(0)
27	900(0)	(Entre 106 et 75) (0)	1(-1)	13,2(1)

II.6 Grillage au carbonate de potassium

Le grillage par le K_2CO_3 et la mise en solution à l'eau du coltan ont été adaptés à partir des investigations menées par plusieurs études précédentes utilisant le KOH avec modification (Shikika et al., 2021 ; Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023). La **Figure II.4** montre les différentes

étapes effectuées lors de l'extraction de Ta et Nb dans le minerai de coltan. Un échantillon de 10 g d'échantillon de coltan a été pesé sur une balance analytique de marque GH-202 et placé dans un creuset en corindon. Une quantité prédéterminée de K_2CO_3 a été ajoutée et mélangée dans le creuset, le ratio K_2CO_3 /coltan a été varié respectivement de 0,44 :1 ; 0,88 :1 ; et 1,32 :1 (Tableau II.2). Ces ratios correspondent respectivement à 100%, 200% et 300% de la stœchiométrie des réactions III.11 et III.12 qui convertissent Ta-Nb en composés solubles (niobiate de potassium et tantalate de potassium) pendant le grillage avec K_2CO_3 . Le creuset contenant le mélange coltan / carbonate de potassium a été introduit dans un four à moufle carbolite modèle Geco CWF 1100 opérant à des températures comprises entre 30 et 3000°C. Le grillage a été réalisé en variant le temps de 1 à 3 h et la température entre 850 à 950°C. Après fusion, le creuset a été refroidi pendant 15 minutes à la température ambiante, puis pesé sur une balance analytique de GH-202. Le mélange fondu a été lixivié dans 400 mL d'eau distillée à la température de 25°C pendant 1h. L'eau a été ajoutée dans le creuset pour recueillir les solides qui colmatent sur la paroi. Après la mise en solution, les résidus ont été séparés du lixiviat par séparation liquide-solide à l'aide d'un système de filtration couplé à une pompe en utilisant des papiers filtres Whatman de 125 mm. Les résidus obtenus ont été séchés à température ambiante pendant 24 h. Les solides ont été caractérisés l'appareil XRF de l'OCC/Bukavu pour déterminer le rendement de dissolution des différents métaux. La diffraction aux rayons X a permis d'identifier les phases minéralogiques qui se forment après grillage au carbonate de potassium dans les résidus formés après extraction du Ta et Nb. Le rendement de mise en solution des éléments constitutifs a été calculé par la formule donnée par l'équation (II.15) (Shikika et al., 2021; Habinshuti et al., 2022).

$$Rd (\%) = \left(1 - \frac{M_r}{M_i}\right) \times 100 \quad (II.15)$$

Avec Rd : Rendement d'extraction du métal ; M_r : la masse de l'élément dans le résidu et M_i : la masse de l'élément dans l'échantillon avant fusion.

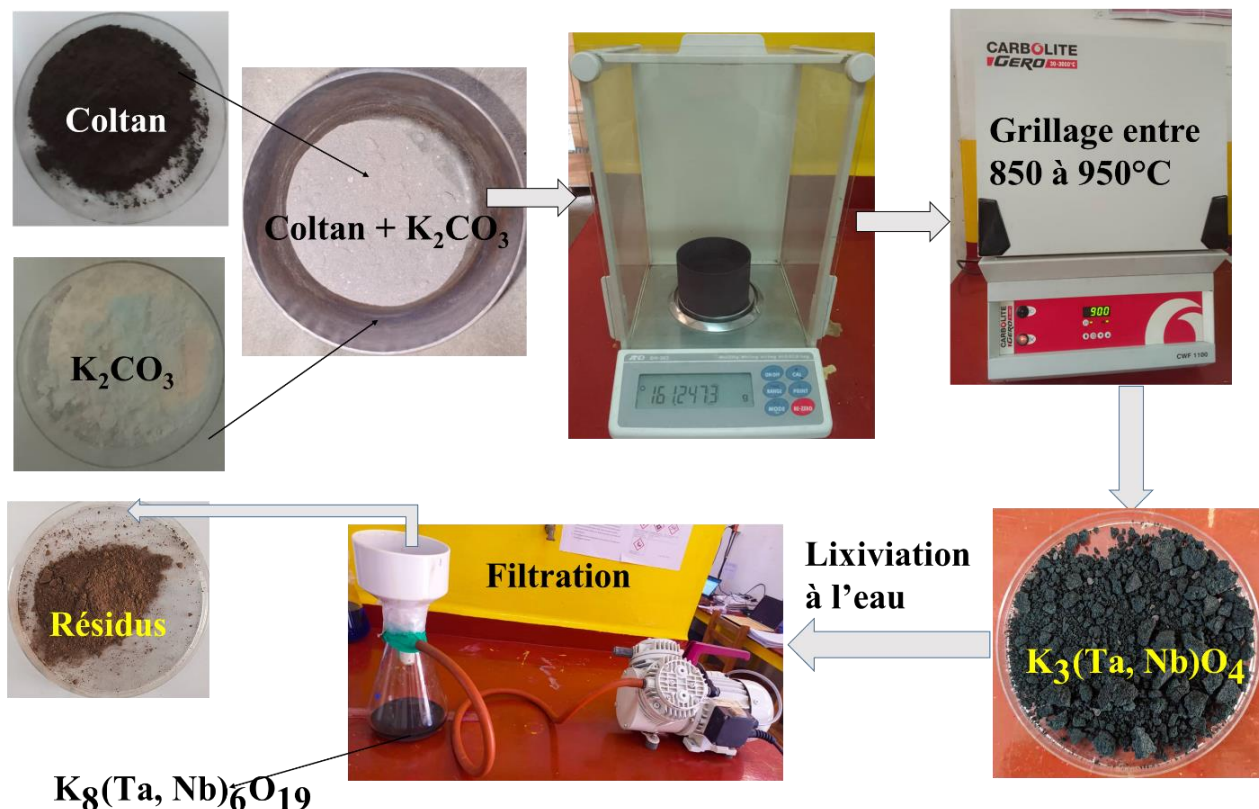


Figure II. 4: a) Pesée de coltan et de K_2CO_3 , (b) Fusion alcaline ,(c) Lixiviation à l'eau et Filtration.

II.7 Précipitation du tantale et du niobium par le carbonate de guanidine

Le carbonate de guanidine (98%) a été utilisé pour précipiter le Ta et le Nb dans les solutions issues de l'extraction de Ta et Nb dans le minerai de coltan (Ogi et al., 2018; Habinshuti et al., 2022 ; Habinshuti et al., 2023).

Ainsi, des quantités respectives de 4, 8, 12 ,16 et 20 g de carbonate de guanidine ont été ajoutées à 200 mL de la solution alcaline contenant le Ta et Nb sous agitation dans un bécher. Après quelques minutes sous agitation, un précipité de (Ta-Nb) -guanidine se forme. L'agitation a été réalisée pendant une durée de 30 minutes pour se rassurer que toutes les quantités de Ta-Nb contenues dans la solution ont été précipitées. Une séparation solide-liquide par filtration a été réalisée à l'aide d'une pompe à vide, les précipités obtenus ont été séchés à 50°C pendant 12 h dans un four, puis pesé à l'aide d'une balance analytique de marque GH-202. La **Figure II.5** montre les différentes étapes lors de précipitation au carbonate de guanidine suivies d'une calcination. Le précipité (Ta-Nb) -guanidine a été converti en un mélange d'oxyde de Ta et de Nb par une calcination à 900°C pendant une heure dans un four à moufle carbolite modèle Geco CWF 1100. Les

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

oxydes mixtes obtenus ont été caractérisés par la fluorescence aux rayons X et par la diffractométrie aux rayons X.

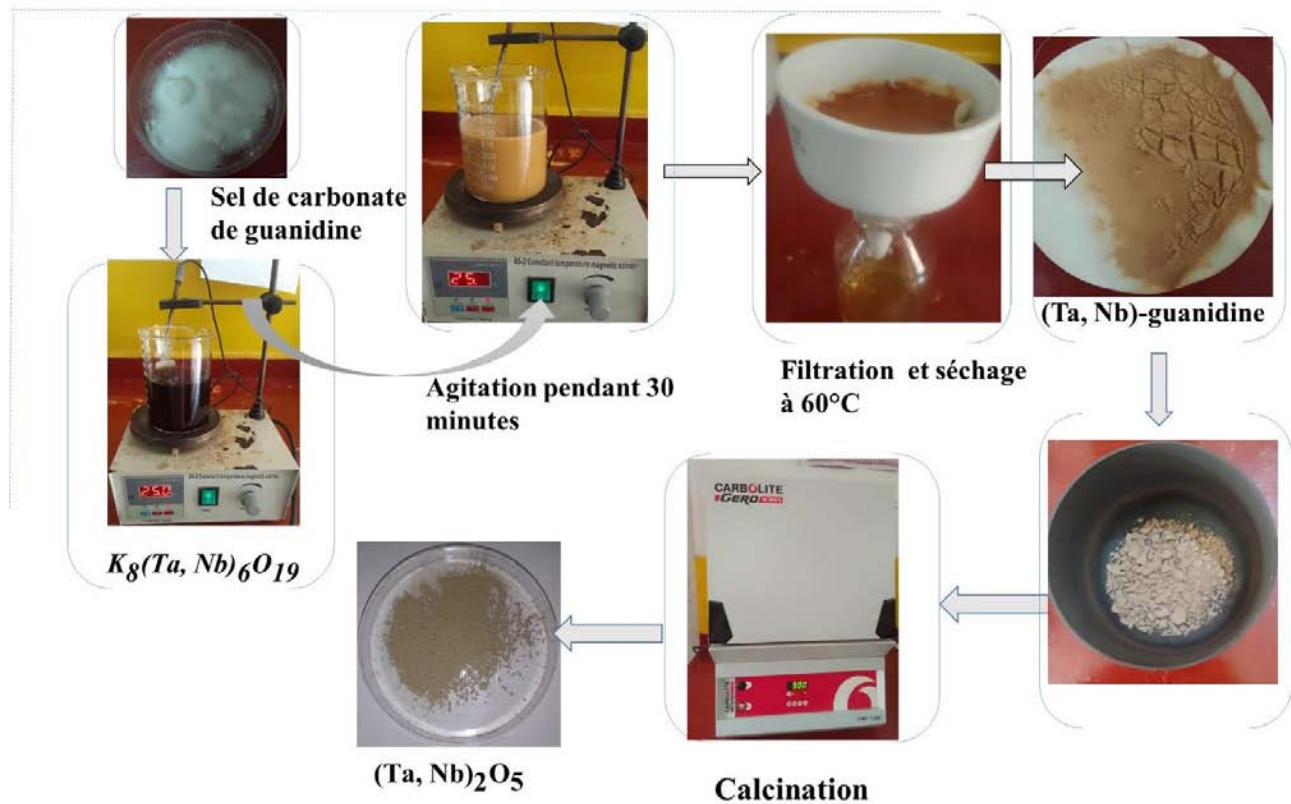


Figure II.5: Illustration des images des équipements utilisés lors de la précipitation au carbonate de guanidine et production des oxydes mixtes de Ta et Nb.

CHAPITRE III: PRESENTATION ET DISCUSSION DES RESULTATS

III.1 Présentation des résultats

III.1.1 Caractéristiques du minerai de coltan de Mwenga

a. Dose effective et radioactivité

Afin d'évaluer si le minerai de Mwenga ne présente pas de danger sur la santé lors des manipulations ou lors du transport, la dose effective du rayonnement a été mesurée sur les sites d'échantillonnage et la radioactivité a été déterminée pendant les analyses. Le **Tableau III.1** présente les doses effectives mesurées sur chaque site, leur moyenne et la radioactivité de l'échantillon global obtenu au laboratoire après analyse XRF. Ces résultats montrent que la moyenne de la dose effective de ces trois sites est de 0,13 $\mu\text{Sv/h}$ et la radioactivité de l'échantillon global est de 26,18 Bq/g.

Tableau III.1: Dose effective ($\mu\text{Sv/h}$) et radioactivité (Bq/g) de l'échantillon global.

Dose effective	Norme	Référence	Radioactivité	Norme	Référence
	6000 pour adulte				
0,13	1000 pour une femme enceinte	(IAEA, 2012)	26,18	10	(IAEA, 2018)

b. Distribution granulométrique

La **Figure III.1** présente les résultats de la distribution granulométrique du coltan de Mwenga répartie sur cinq tranches granulométriques. Ces résultats montrent clairement que la proportion des particules grossières supérieures à 150 μm est de 19,30%, tandis que 28,68% des particules sont réparties sur une tranche granulométrique située entre 150 et 106 μm . Le pourcentage des particules qui ont des tailles se trouvant entre 106 et 75 μm est de 19,85%. Sur le total de l'échantillon de coltan, 13,80% ont des tailles de particule se trouvant entre 75 et 45 μm alors que la tranche fine inférieure à 45 μm est de 18,37%.

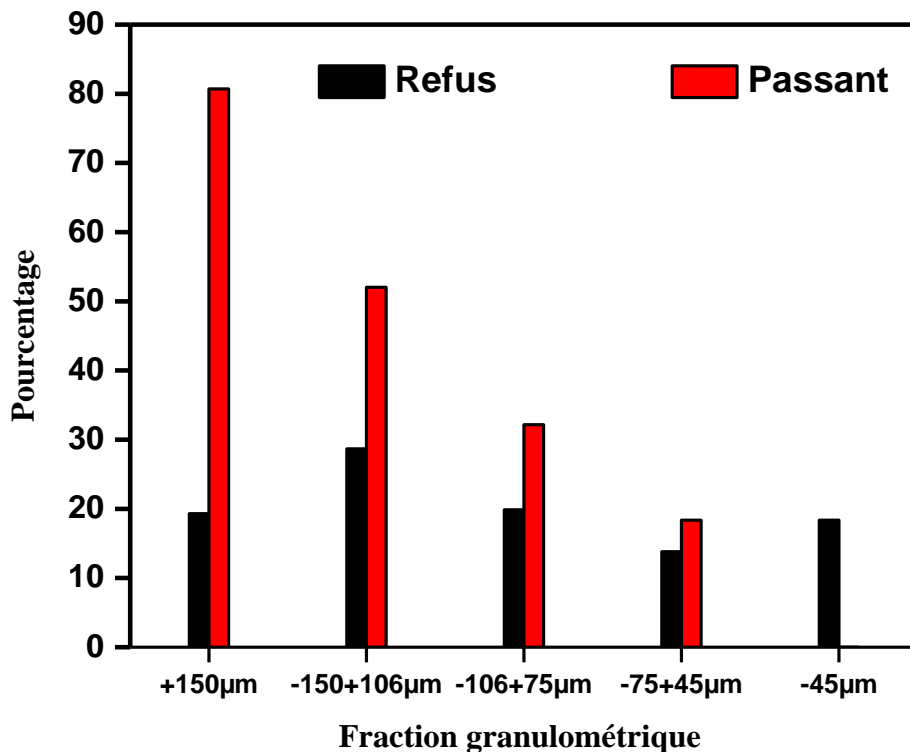


Figure III.1: Distribution granulométrique de l'échantillon coltan de Mwenga.

Avec : +150 µm : granulométrie supérieure à 150 µm ; -150+106 µm : entre 150 et 106 µm ; -106 +76 µm : entre 106 et 75 µm ; -75+45 µm : entre 75 et 45 µm et -45 µm : inférieure à 45 µm.

c. Distribution granulochimique

Le **Tableau III.2** montre les résultats de la teneur en éléments chimiques majeurs dans les différentes tranches granulométriques. De manière claire, les résultats montrent que les teneurs varient respectivement de 12,08 à 16,16% pour le tantale et de 8,81 à 11,32% pour le niobium dans les cinq tranches granulométriques. Les teneurs en silicium sont comprises entre 9,31 à 10,75%, les teneurs en fer entre 8,37 à 10,9% et les teneurs en étain entre 3,84 à 5,15%. Les teneurs en manganèse sont comprises entre 2,45 à 2,63%, l'aluminium entre 3,74 à 5,43%, le titane entre 2,88 à 5,55% et le tungstène entre 0,36 à 0,40%.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

Tableau III.2: Teneurs (%) en éléments majeurs contenus dans cinq tranches granulométriques.

Fractions	Ta	Nb	Si	Fe	Sn	Mn	Al	Ti	W
>150µm	12,08	8,81	9,31	10,9	3,84	2,45	5,43	5,55	0,36
Entre 150 et 106µm	15,19	11,02	9,79	9,37	4,94	2,57	3,96	3,40	0,41
Entre 106 et 75µm	15,30	11,30	10,02	8,94	5,15	2,63	3,79	3,25	0,40
Entre 75 et 45µm	15,44	11,32	10,34	8,66	4,88	2,52	3,87	3,21	0,42
< 45µm	16,16	11,09	10,75	8,37	4,54	2,63	3,74	2,88	0,40

d. Composition chimique du coltan de Mwenga

Le **Tableau III.3** présente la composition chimique du minerai de coltan de Mwenga. Ces résultats montrent que la teneur en Ta est de 15,21% et celle de Nb est de 10,95%. Les éléments chimiques tels que le Si, Fe, Sn, Ba, Al, Mn, Ti, et K sont aussi présents dans ce minerai respectivement avec des teneurs de 10,47%, 8,73%, 4,73%, 4,09%, 3,17%, 2,52% et 1,31%.

Tableau III.3: Composition chimique (%) du coltan de Mwenga.

Ta	Nb	Fe	Si	Sn	Al	Mn	Ba
15,21	10,95	8,73	10,47	4,73	4,09	2,52	4,93
Ti	K	W	U	Zr	Ca	Th	P
3,17	1,31	0,42	0,16	0,88	0,27	0,16	0,29
Pb	Y	Cd	As	Zn			
0,01	0,06	0,07	0,02	0,04			

e. Composition minéralogique du coltan de Mwenga

La **Figure III.2** montre les phases minéralogiques présentes dans le minerai de Mwenga. Ce minerai est en grande partie composé par la ferrocolumbite [(Fe, Mn) (Ta, Nb)₂O₆] (62,2%) comme on peut le voir sur cette figure. Il contient également d'autres minerais d'intérêts économique tels que la cassitérite (9,2%) et l'ilménite (11,8%). La gangue est principalement constituée par le quartz (16,8%).

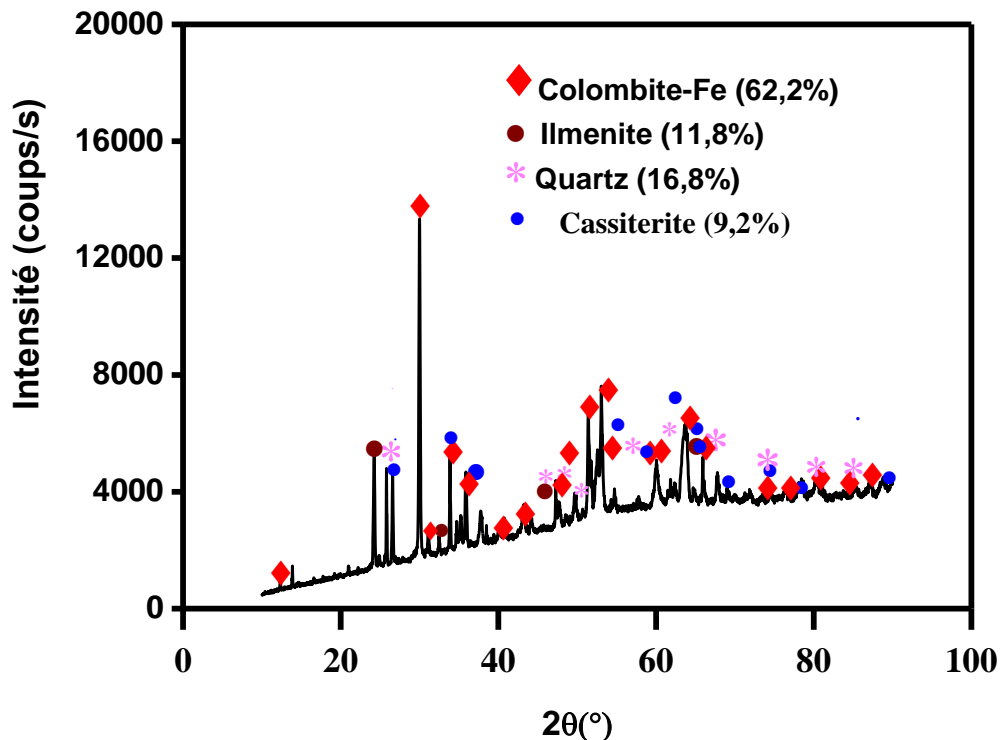


Figure III.2: Diffractogramme de l'échantillon brut du coltan de Mwenga.

Le **Tableau III.4** reprend les différents paramètres cristallographiques des phases minéralogiques détectées dans l'échantillon de coltan de Mwenga.

Tableau III.4. Paramètres cristallographiques des différentes phases minérales.

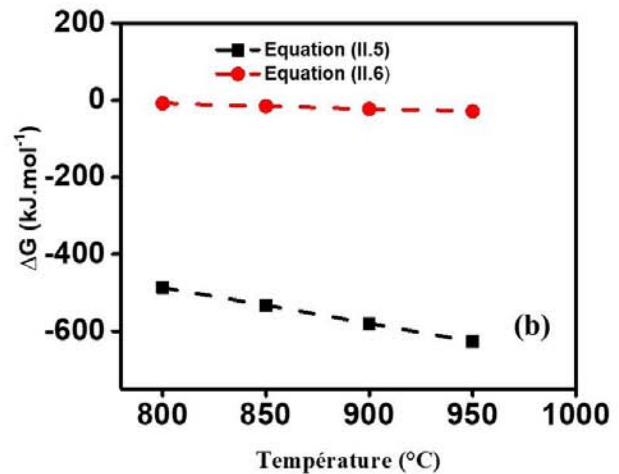
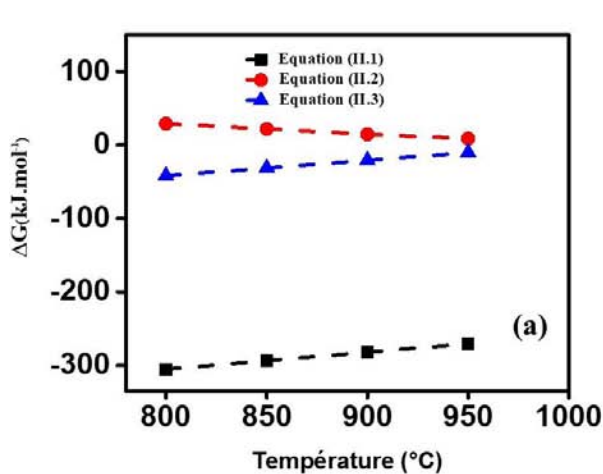
Phases minérales	2 θ expérimental	2 θ théorique	Plan (hkl)	Références
Ferrocolumbite	31,13	30	101	(Itodo et al., 2019; Kabuge et al., 2024b)
Ilmenite	23,79	25,39	004	(Ermawati , 2022)
	48,06	48,53	024	(Ermawati , 2022)
	61,37	61,1	214	(Gambhire et al., 2016)
Quartz	25, 83	25,39	110	(Essien, 2024)
	26,63	27	110	
Cassiterite	51, 78	52	211	(Wen et al., 2025)
	33, 89	34	101	

III.1.2 Modélisation thermodynamique

Le **Tableau III.5** et la **Figure III.3** présentent les résultats des énergies libres de Gibbs des équations étudiées (II.1-II.14) à des températures comprises entre 800 à 950°C. On remarque que l'énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation du FeO en Fe₂O₃ est comprise entre -305,32 et -270,58 kJmol⁻¹. L'énergie libre de Gibbs de la réaction d'oxydation de MnO en MnO₂ est comprise entre -41,90 et -10,40 kJmol⁻¹ alors que celle de la réaction de Fe₂O₃ avec K₂CO₃ pour former KFeO₂ les énergies est entre 29,01 et 8,58 kJ.mol⁻¹. La réaction de TiO₂ avec K₂CO₃ pour former K₂TiO₃ a une énergie comprise entre -486,76 et -627,17 kJ.mol⁻¹. Les énergies libres de Gibbs des réactions de SiO₂ avec K₂CO₃ pour former K₂SiO₃ et K₂Si₄O₉ sont respectivement comprises entre -100,65 et -121,06 kJ.mol⁻¹ et entre -345,67 et -384,46 kJ.mol⁻¹. De plus, on voit que l'énergies libre de Gibbs de la réaction de Al₂O₃ avec K₂CO₃ pour former KAlO₂ est entre -8,04 et -28,85 kJ.mol⁻¹. Les réactions de Ta₂O₅ et Nb₂O₅ avec K₂CO₃ pour formes respectivement KTaO₃ et KNbO₃ ont des énergies comprises respectivement entre -48,30 et -15,65 kJ.mol⁻¹ et entre 6,67 et 39,21 kJ.mol⁻¹.

Tableau III.5: Valeurs des énergies libres de Gibbs(kJmol⁻¹) des différentes réactions chimiques étudiées.

T(°C)	III.1	III.2	III.3	III.5	III.6	III.8	III.9	III.10	III.13	III.14
800	-305,32	29,01	-41,9	-486,76	-8,04	-100,65	-345,67	-149,15	-48,3	6,67
850	-293,73	21,78	-31,38	-532,89	-15,48	-107,91	-359,01	-156,66	-38,5	16,44
900	-282,15	14,58	-20,88	-580,11	-22,81	-115,12	-372,34	-164,09	-28,01	26,89
950	-270,58	8,58	-10,4	-627,17	-28,85	-121,06	-384,46	-170,94	-15,65	39,21



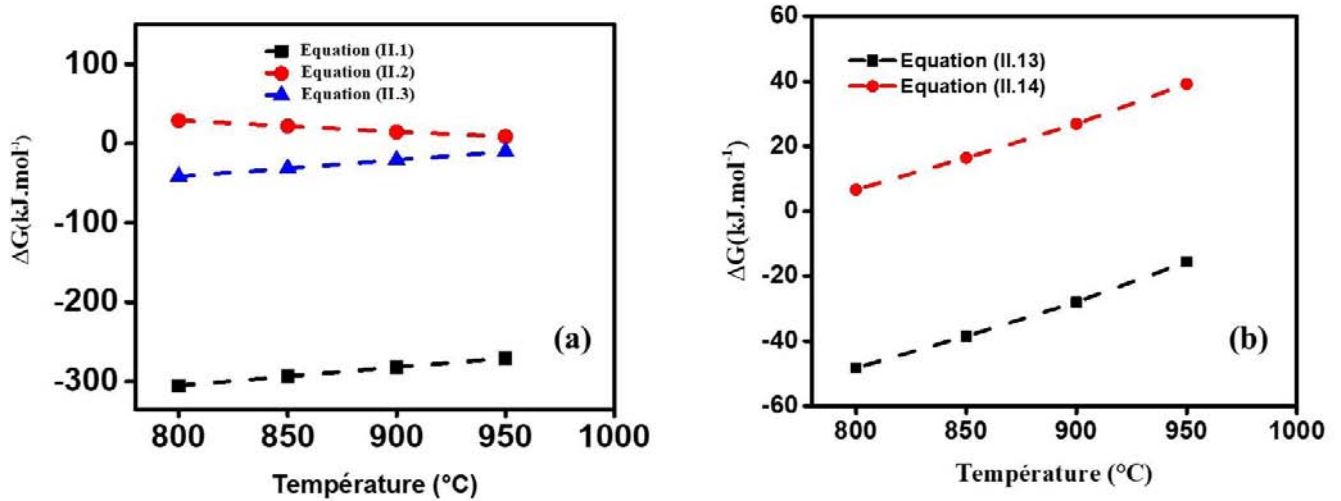


Figure III.3: Graphiques des énergies libres de Gibbs calculées des équations II.1- II.14 entre 800-950°C.

La **Figure III.4** montre les diagrammes de Pourbaix qui expliquent la corrosion de chaque métal en fonction du pH. On sait qu'un diagramme de Pourbaix possède trois parties, une zone d'immunité (endroit du diagramme où le métal reste intact), une zone de passivation (endroit où le métal est sous la forme oxydée) et, une zone de corrosion (l'endroit où le métal se présente sous forme ionique). Ainsi, ces résultats montrent de manière claire que la zone corrosion du fer, l'aluminium et de l'étain se trouve dans l'intervalle de pH inférieur à 2. Tandis que la zone de corrosion du manganèse se situe dans l'intervalle de pH inférieur à 4. Dans l'intervalle $8 < \text{pH} < 12$, l'aluminium et le tungstène se trouvent sous forme ionique. Par ailleurs, les éléments chimiques tels que le fer, le manganèse, l'étain, le titane et le tungstène forment des oxydes insolubles dans l'intervalle de pH supérieur à 8.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

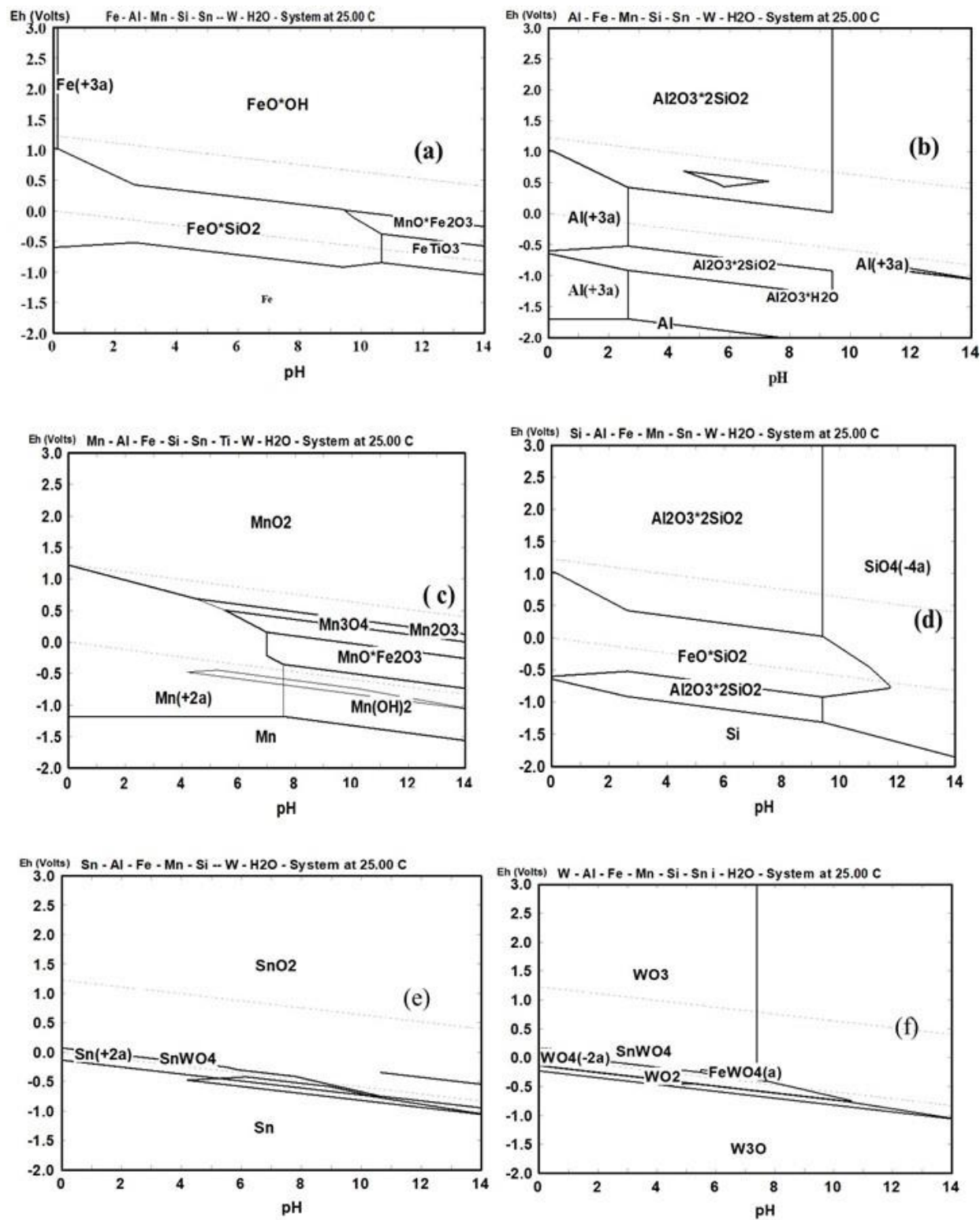


Figure III.4: Diagrammes potentiel-pH: a) Fe ; b) Al ; c) Mn ; d) Si ; e) Sn et f) W.

III.1.3 Rendements d'extraction et caractéristiques minéralogiques des résidus d'extraction

a. Rendement d'extraction des éléments chimiques majeurs constituant le coltan

Le **Tableau III.6** montre que lorsque le ratio K_2CO_3 /coltan est de 4,4/10, l'extraction maximum du fer est 16,7%, le manganèse est de 24,41%, le tungstène a un rendement de 15,06%, l'étain a un rendement de 31%, le silicium a un rendement de 32,31% et l'aluminium a été extrait jusqu'à 64,76%. L'augmentation du ratio K_2CO_3 /coltan jusqu'à 13,2/10 montre que les rendements maximaux obtenus sont : fer est de 8,44%, le manganèse est de 70,6 %, le tungstène a un rendement de 40,2%, l'étain a un rendement de 30,74%, le silicium a un rendement de 68,68%, le rendement d'extraction du titane est de 69,11% et l'aluminium a été extrait jusqu'à 83,64%. A partir de ces résultats, on trouve que lorsque le ratio K_2CO_3 /coltan augmente le rendement d'extraction du fer diminue, par contre les rendements d'extraction des autres éléments chimiques augmentent.

Les effets de la température sur les rendements d'extraction peuvent se montrer de la manière suivante : lorsque la température est de 850°C, le rendement de l'extraction maximum du fer est 4,67%, le manganèse est de 70,58%, le tungstène a un rendement de 15,06%, l'étain a un rendement de 31%, le silicium a un rendement de 32,31% et l'aluminium a été extrait jusqu'à 64,76%. L'augmentation du ratio K_2CO_3 /coltan jusqu'à 13,2/10 montre que les rendements maximaux obtenus sont : fer est de 8,44%, le manganèse est de 70,6 %, le tungstène a un rendement de 28,5%, l'étain a un rendement de 52,07%, le silicium a un rendement est de 54,5%, le rendement d'extraction du titane est de 72 % et l'aluminium a été extrait jusqu'à 87,83%. A partir de ces résultats, on trouve que lorsque la température augmente le rendement d'extraction du fer diminue, par contre les rendements d'extraction des autres éléments chimiques augmentent.

Le plus grand rendement d'extraction du fer a été de 22, 11%. Il a été obtenu lorsqu'on avait réalisé une expérience à une température de 950°C, une granulométrie située entre 150 et 106 μ m, le temps de 2 h et le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10. Le rendement d'extraction maximal du silicium est de 68,68%, ce rendement a été obtenu à une température de 950°C, taille des particules de 106 et 75 μ m, un temps de 3h et de 13,2/10. L'étain a été extrait jusqu'à 52,07% lors qu'on a réalisé une expérience à la température de 850°C, la taille des particules situées entre 106 et 75 μ m, un temps d'une heure et le ratio K_2CO_3 /coltan de 8,8/10. Le rendement d'extraction élevé de l'aluminium est de 100%, celui du manganèse est de 71,21%, le titane est de 76,63% et le rendement d'extraction du tungstène est de 42,51%. Ces résultats montrent que l'aluminium est l'impureté la plus

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

extraite du coltan suivi du titane. Le fer est l'élément chimique ayant un rendement d'extraction plus faible lors de l'extraction par le carbonate de potassium.

Tableau III.6: Rendements d'extraction (%) des éléments chimiques accompagnateurs du Ta et Nb.

Numéro	Fe	Si	Sn	Al	Mn	Ti	W
1	0,45	33,88	0,00	77,01	64,89	72	14,92
2	9,47	40,44	0,00	100	53,28	70,56	29,36
3	16,69	32,31	16,44	63,4	0,00	54,4	0,00
4	8,44	51,08	0,12	67,35	31,47	70,78	39,42
5	7,69	48,03	0,00	95,31	70,25	74,39	32,33
6	19,59	53,22	0,00	100	77,1	76,63	42,51
7	1,95	49,59	0,00	97,34	67,62	74,83	22,68
8	0,16	45,87	0,00	76,95	68,05	71,97	26,7
9	22,11	59,91	16,75	100	53,81	80,58	39,43
10	8,28	50,26	0,00	94,84	70,53	75,7	31,09
11	7,85	21,25	27,36	53,79	0,12	52,55	15,06
12	5,16	45,35	0,00	99,2	71,21	71,14	28,32
13	0,91	54,49	52,07	87,83	43,28	41,79	19,35
14	11,15	20,16	30,98	60,47	4,57	58,65	0,00
15	0,00	34,35	30,74	78,98	68,08	68,51	13,2
16	0,00	68,68	0,00	67,1	3,05	54,74	40,2
17	0,00	47,86	0,00	74,14	67,4	53,47	25,32
18	7,71	38,52	14,48	75,54	57,05	68,7	5,15
19	9	30,23	11,92	64,26	0,00	50,71	5,24
20	4,67	28,01	20,94	60,76	3,24	47,18	9,94
21	0,00	30,14	1,02	78,98	24,41	58,11	37,74
22	9,67	25,27	20,43	64,75	1,06	49,38	10,03
23	5,41	9,47	29,69	81,32	62,42	71,37	17,79
24	3,15	35,48	0	83,64	58,67	69,11	22,62
25	0,00	30,02	14,13	72,92	70,58	48,13	28,49
26	0,00	23,97	0,00	74,38	61,64	58,81	14,92
27	0,00	21,43	0,00	78,77	0,00	62,58	19,71

b. Caractérisation minéralogique des résidus de fusion alcaline et de lixiviation

Dans le but d'identifier les phases cristallines qui se forment durant le grillage au carbonate de potassium, les analyses DRX ont été réalisées sur les produits obtenus après fusion du minerai avec le carbonate de potassium et sur les résidus obtenus après extraction du tantale et du niobium. Les **Figures III.5** et **III.6** présentent les résultats DRX des résidus obtenus après analyse. La **Figures III.5** montre clairement que dans les phases identifiées, on détecte la présence de KTaO_3 , KFeO_2 et K_2SnO_3 dans les produits de fusion.

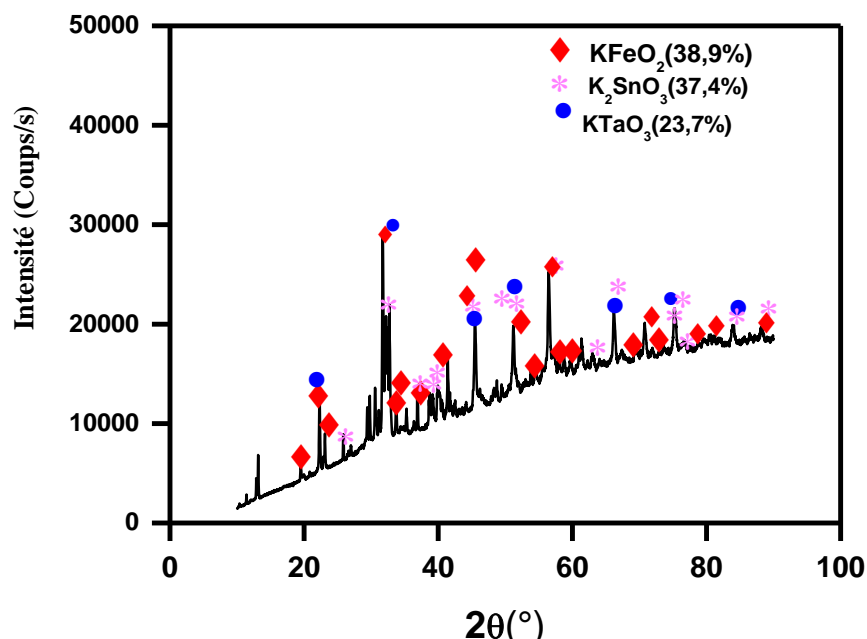


Figure III.5: Diffractogramme des résidus obtenus après fusion au carbonate de potassium à 850°C , entre 150 et $106\mu\text{m}$, 2h, 8,8/10.

La **Figure III.6** montre que dans les résidus obtenus après lixiviation, la phase minéralogique KTaO_3 est majoritaire avec une teneur de 41,1%. Cette figure montre qu'il y a la présence d'autres phases minéralogiques telles que $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$, KFeO_2 . La cassitérite et le fer ont été aussi détectés dans ces résidus.

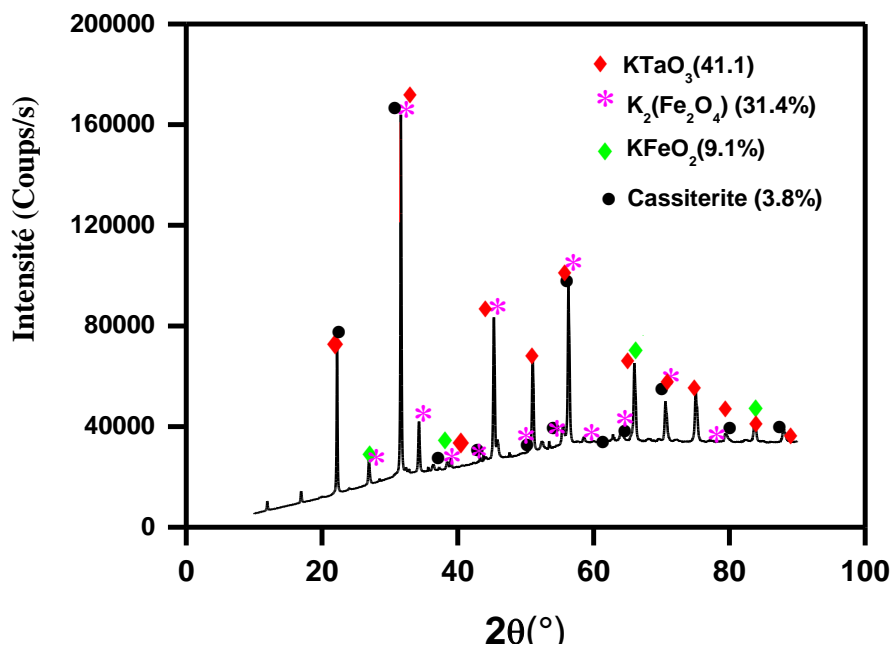


Figure III.6: Diffractogramme des résidus de lixiviation, fusion alcaline à 900°C, entre 75 et 45μm, 3h , 8/8.

Le **Tableau III.7** présente les paramètres cristallographiques des phases minérales identifiées dans les résidus de lixiviation et dans les produits obtenus après fusion du minerai avec le carbonate de potassium.

Tableau III.7: Paramètres cristallographiques des phases minéralogiques identifiées dans les résidus d'extraction.

Phases minérales	2 θ expérimental	2 θ théorique	Plan (hkl)	Références
KTaO ₃	22,21	22	100	(Sumedha et al., 2021)
	31, 63	31,5	110	
	38,99	39	111	
	45,33	45	200	
	51,78	52	210	
	59,78	60	211	
KFeO ₂	30, 72	32	040	(Jung et al., 2017; Moon et al., 2006)
K ₂ SnO ₃	30,49	30	210	(Chen et al., 2014)
	36,80	37	201	

III.1.4 Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium

a. Valeurs expérimentales et valeurs ajustées

Le **Tableau III. 8** présente les rendements d'extraction de Ta et Nb obtenus expérimentalement et leurs valeurs ajustées par le logiciel Munitab. Ces résultats montrent que les rendements d'extraction de Ta obtenus expérimentalement varient entre 0,00 et 53,58%, tandis que les rendements d'extractions ajustés par le logiciel varient entre 0,00 et 53,46%. Les rendements d'extraction obtenus expérimentalement de Nb varient entre 0,00 et 77,98%. Par ailleurs, les rendements d'extraction ajustés de Nb varient entre 0,00 et 76,74%. Toutes les expériences réalisées avec un ratio K_2CO_3 /coltan de 4,4/10 ont abouti à des rendement d'extraction du tantale et de niobium nuls. Par ailleurs, l'augmentation du ratio K_2CO_3 /coltan jusqu'à 13,2/10 montre que des rendements d'extraction élevés de 53,6% pour le tantale et 78% pour le niobium. Ces rendements d'extraction élevés de tantale et de niobium ont été obtenus lorsqu'on avait réalisé une expérience à 850°C, la taille des particules de 150 et 106 μm , la durée de grillage de 2h et le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10.

L'effet de la température sur l'extraction du tantale et de niobium montrent que parmi les expériences réalisées à 850°C, le rendement d'extraction élevé est de 31,8% pour le tantale et 51,37% pour le niobium. L'augmentation de la température jusqu'à 950°C montre des rendements d'extraction de 51,7% de tantale et 72,28% pour le niobium ont été atteints.

L'effet de la durée du grillage sur les rendements d'extraction du tantale et de niobium montrent que lorsqu'on a réalisé les expériences avec un temps de grillage de 1h, le plus grand rendement d'extraction élevé obtenu est de 21,61% pour le tantale et 56,76% pour le niobium. Cependant, lorsqu'on augmente le temps, un rendement de 41,31% pour le tantale et 67,61% pour le niobium ont été obtenus pendant 3h.

L'effet de la granulométrie sur les rendements d'extraction montre que pour les tailles des particules situées entre 150 et 106 μm , 106 et 75 μm et 75 et 45 des rendements d'extraction respectifs élevés de 53,6, 41, 31 et 43, 89 % pour le tantale ; 77,98, 72,28 et 61, 41% pour le niobium.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

Tableau III.8: Matrice Box-Behnken, valeurs expérimentales (1) et valeurs ajustées (2) du rendement d'extraction de Ta et de Nb.

Numéro	T(°C)	Gran(µm)	Temps(h)	Ratio	%Ta 1	%Ta 2	%Nb 1	%Nb 2
1	850	1	2	0	5,5	7,09	35,1	37,66
2	950	0	3	0	8,85	11,53	53,32	52,21
3	900	0	3	-1	0	0	0	0
4	900	1	2	1	53,58	45,86	77,98	71,31
5	950	0	1	0	21,61	17,27	56,76	55,19
6	900	0	2	0	22,63	11,98	58,53	51,51
7	900	-1	1	0	3,14	0,99	44,58	40,86
8	850	-1	2	0	11,23	16,84	38,01	42,76
9	950	1	2	0	36,28	32,64	66,42	63,79
10	900	0	2	0	10,99	11,98	54,63	51,51
11	950	0	2	-1	1,26	4,42	3,1	4,36
12	900	-1	3	0	8,46	9,22	51,59	48,91
13	850	0	1	0	1,84	0	28,87	27,9
14	900	1	2	-1	0	3,27	0	0,44
15	850	0	3	0	12,59	12,4	46,24	45,73
16	950	0	2	1	51,7	53,46	72,28	76,74
17	900	-1	2	1	43,89	36,1	61,41	58,88
18	900	1	1	0	6,32	8,12	43	45,63
19	900	-1	2	-1	0	3,2	0	4,58
20	850	0	2	-1	4,04	4,84	1,79	0
21	900	0	3	1	41,31	43,51	67,61	69,88
22	900	0	1	-1	0	0	0	0
23	900	1	3	0	7,2	11,92	48,76	52,43
24	950	-1	2	0	12,68	13,06	50,83	50,4
25	850	0	2	1	31,87	31,27	51,37	50,06
26	900	0	2	0	2,33	11,98	41,37	51,51
27	900	0	1	1	9,4	21,54	49,76	53,53

Avec granulométrie (G) : -1 particules entre 75 et 45 µm ; 0 représente les particules des tailles entre 106 et 75 µm ; et 1 : particules entre 150 et 106 µm.

Ratio : -1 représente le ratio de K_2CO_3 /coltan 4,4/10 ; 0 : représente le ratio 8, 8/10 et 1 : le ratio de 13,2/10.

Les **Figures III.7** et **III.8** présentent la distribution des erreurs commises durant les expériences au laboratoire, le diagramme de probabilité normale et le pourcentage de dissolution de Ta et Nb par rapport aux valeurs résiduelles. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas un grand écart sur des erreurs commises par rapport aux nombres d'expériences réalisées au laboratoire.

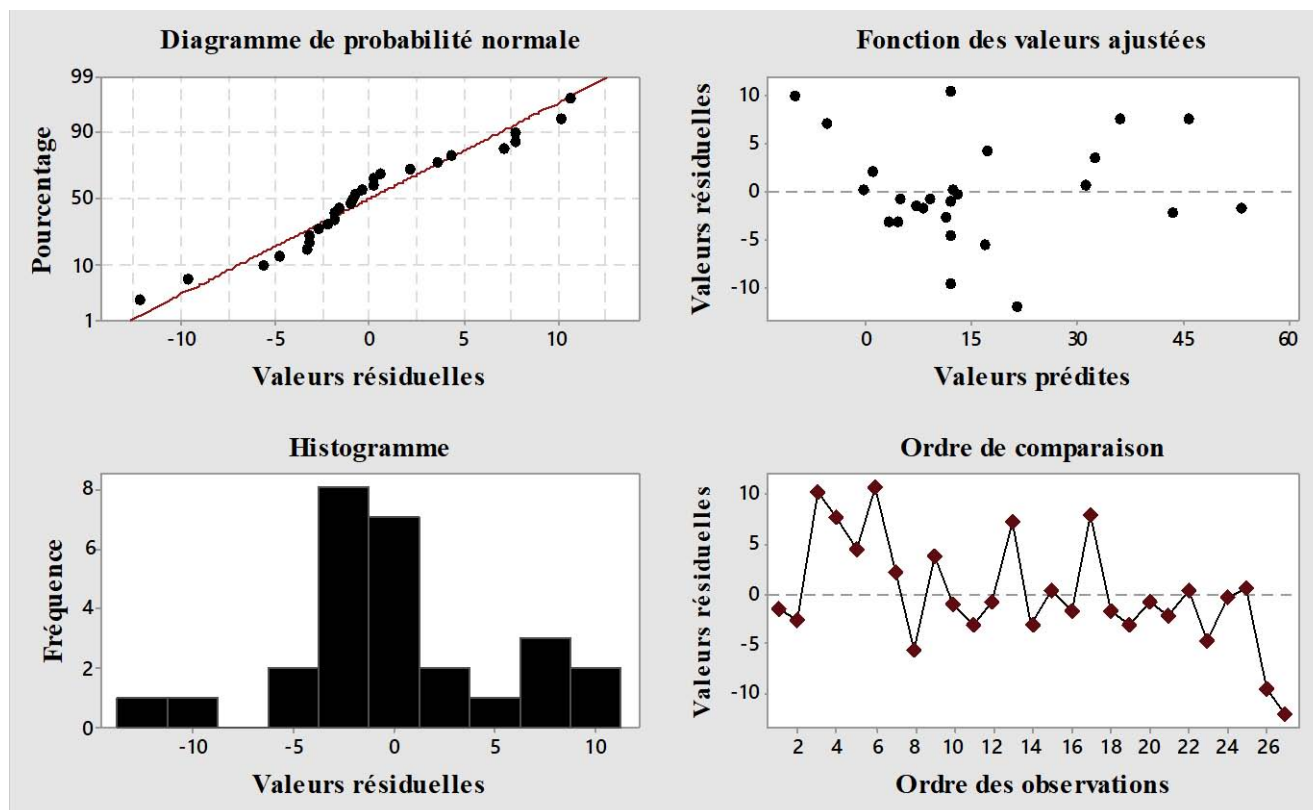


Figure III.7: Graphique de diagnostic du modèle d'extraction du tantale.

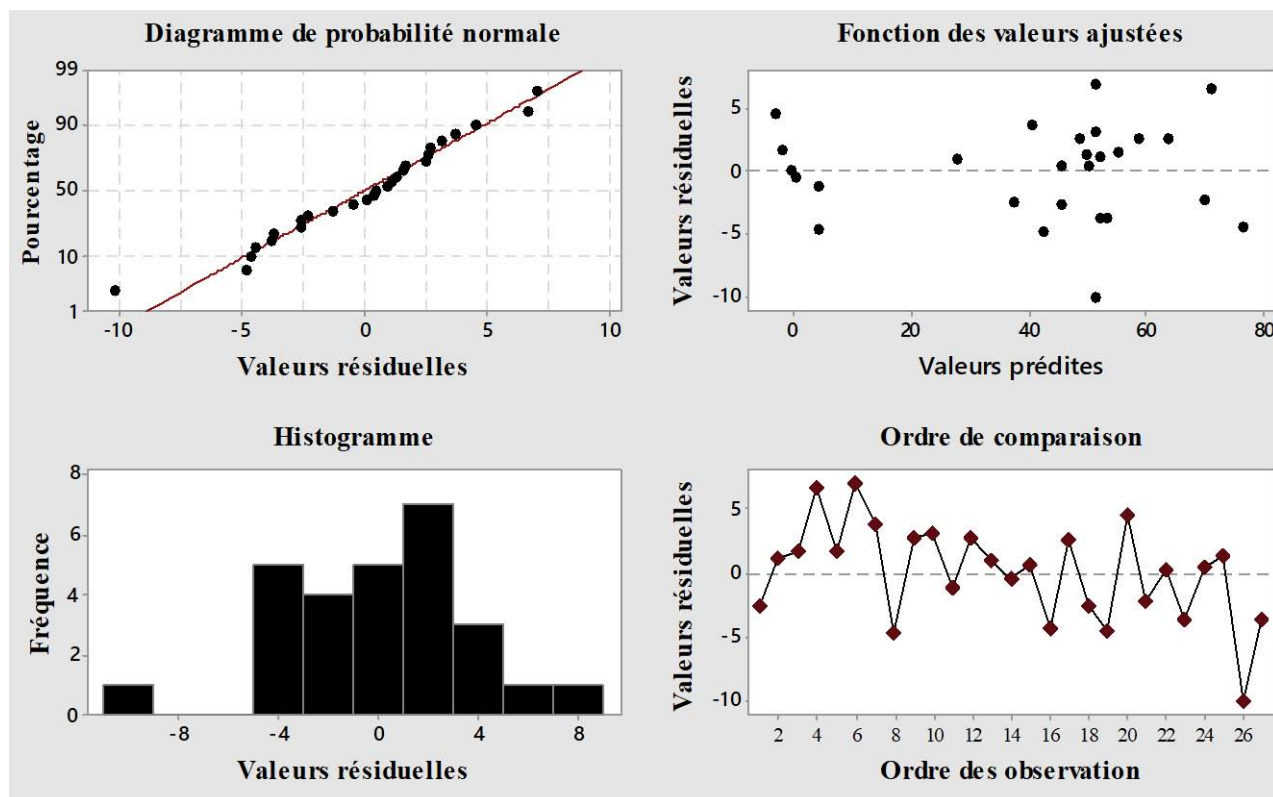


Figure III.8: Graphique de diagnostic des modèle d'extraction du niobium.

b. Modèle mathématique et effets des différents paramètres

Deux modèles quadratiques complets du second degrés ont été obtenus après avoir analysé les données expérimentales obtenues dans le logiciel Munitab. L'équation III.1 présente le modèle mathématique reliant les quatre paramètres étudiés sur le rendement d'extraction de Ta. L'équation III.2 présente le modèle mathématique reliant les quatre paramètres étudiés sur le rendement d'extraction du Nb. Les coefficients de détermination du modèle mathématique d'extraction de Ta est 89,33% tandis que celui d'extraction du Nb est 97,52 %.

$$\begin{aligned} \% \text{ Ta} = & 774 - 2,11 t - 127,3 g + 134,5 t' - 98,8 r + 0,00136 t^2 + 2,01 g^2 - 6,44 \\ & t'^2 + 8,11 r^2 + 0,1467 tg - 0,1175 tt' + 0,1131 tr - 1,11 gt' + 2,42 gr + 7,98 t'r \end{aligned} \quad \text{(III.1)}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Nb} = & -1049 + 2,02 t - 80,5 g + 113,2 t' - 65,8 r - 0,000911 t^2 - 0,58 g^2 - 3,97 \\ & t'^2 - 17,13 r^2 + 0,0925 tg - 0,1040 tt' + 0,0980 tr - 0,31gt' + 4,14 gr + 4,46 t'r \end{aligned} \quad \text{(III.2)}$$

Avec : t , g , t' et r sont respectivement la température (°C), la granulométrie du minerai (µm), le temps(h) et le ratio K₂CO₃/minerai coltan.

Les effets des différents paramètres sur les rendements d'extraction de Ta et Nb sont repris dans le **Tableau 4 en Annexe 2**. Ces résultats montrent que la valeur p de la température sur le rendement de dissolution de Ta est de 0,04, alors que la valeur p pour le Nb est de 0,00. Par contre, le ratio carbonate/minerai est le paramètre qui influence de manière très significative sur le rendement de dissolution de ces deux éléments, avec une valeur p de 0,00. La granulométrie a une valeur p de 0,31 sur le rendement d'extraction de Ta et une valeur p 0,23 sur le rendement d'extraction du Nb. Les valeurs p du temps sur les rendements d'extraction du Ta et Nb sont respectivement 0,22 et 0,04.

c. Représentation graphique du rendement d'extraction de tantale et de niobium

Les interactions des paramètres étudiés ayant un effet sur le rendement d'extraction lors du grillage de coltan par le carbonate de potassium sont présentées dans le **Tableau 4 en Annexe 2**. Les différentes interactions possibles sont présentées en graphiques en deux dimensions et trois dimensions sur les **Figures III.9, III.10, III.11 et III.12**. Les graphiques en trois dimensions montrent les surfaces de réponse et les graphiques en deux dimensions montrent les surfaces des contours de la réponse pour la combinaison des différents paramètres considérés comme des effets d'interactions ayant un impact sur le rendement de dissolution du Ta-Nb. Les **Figures III.9 et III.10** montrent que pour différentes interactions, une granulométrie se trouvant entre 150 et 106 μm (1), un intervalle de variant de 2-3h, une température de 950°C et un ratio de 13,2/10 (1) permettent d'obtenir un rendement d'extraction de tantale plus élevé. Un rendement d'extraction supérieur à 55% est réalisé avec l'interaction température-ratio.

Les **Figures III.11 et III.12** montrent que pour différentes interactions, une granulométrie située entre 150 et 106 μm (1), un intervalle de variant de 2-3h, une température de 950°C et un ratio 13,2 :10(1) permettent d'obtenir un rendement élevé pour l'extraction de niobium. Un rendement d'extraction maximale en tantale supérieur à 75% est obtenu avec l'interaction température-ratio.

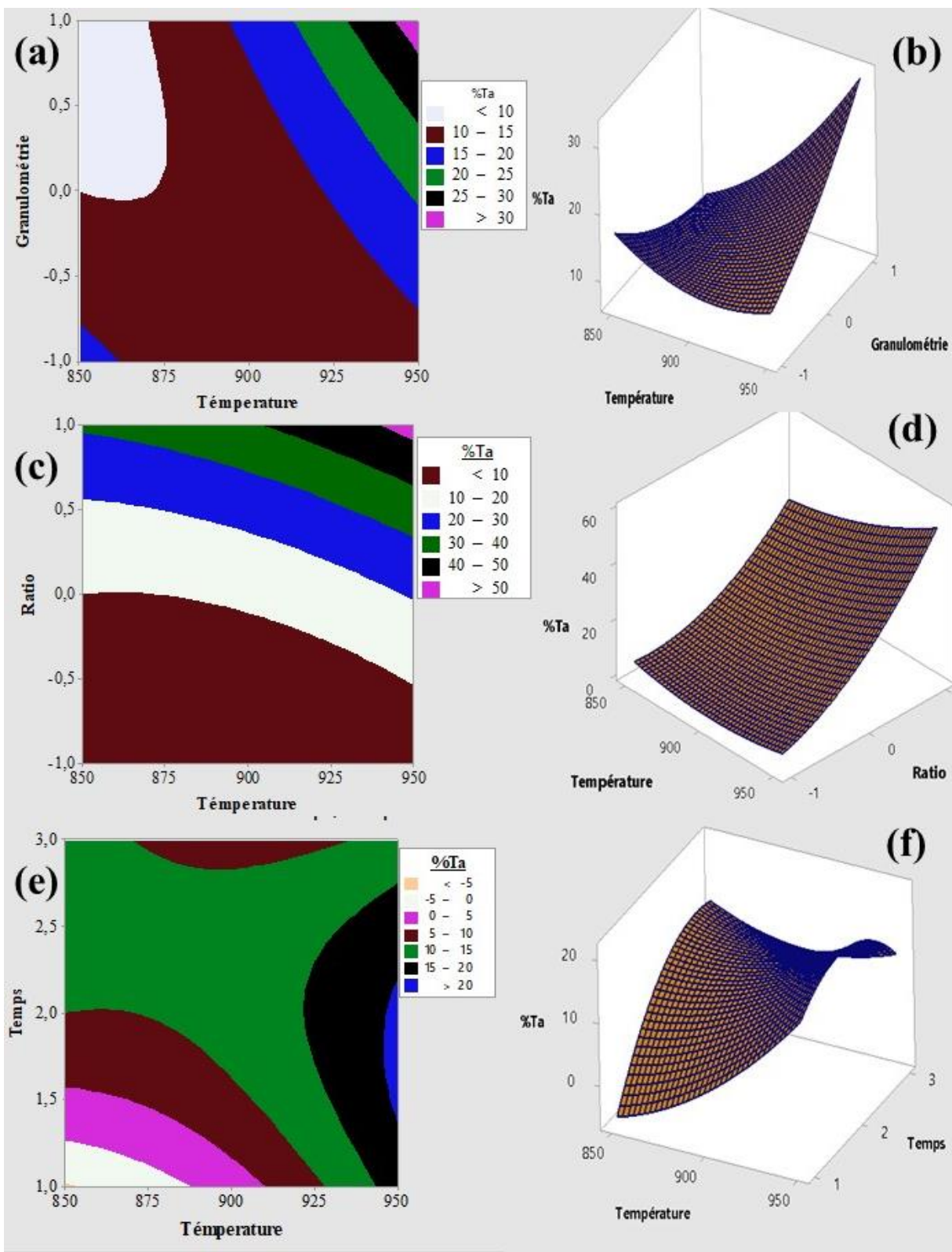


Figure III.9: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions : a) et b) température-granulométrie ; c) et d) température-ratio ; température-temps.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

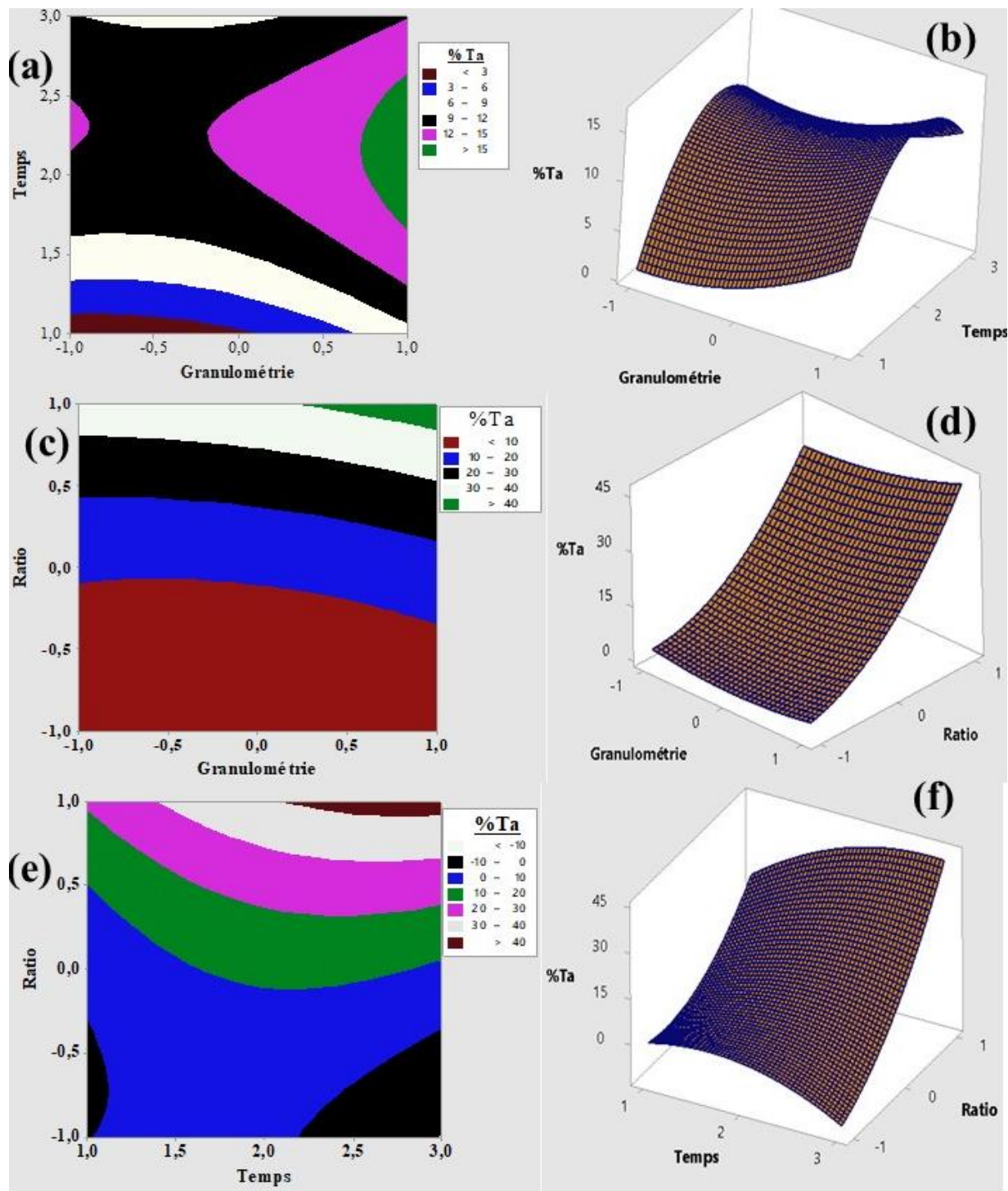


Figure III.10: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Ta : a) et b) granulométrie-temps ; c) et d) granulométrie -ratio ; temps-ratio.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

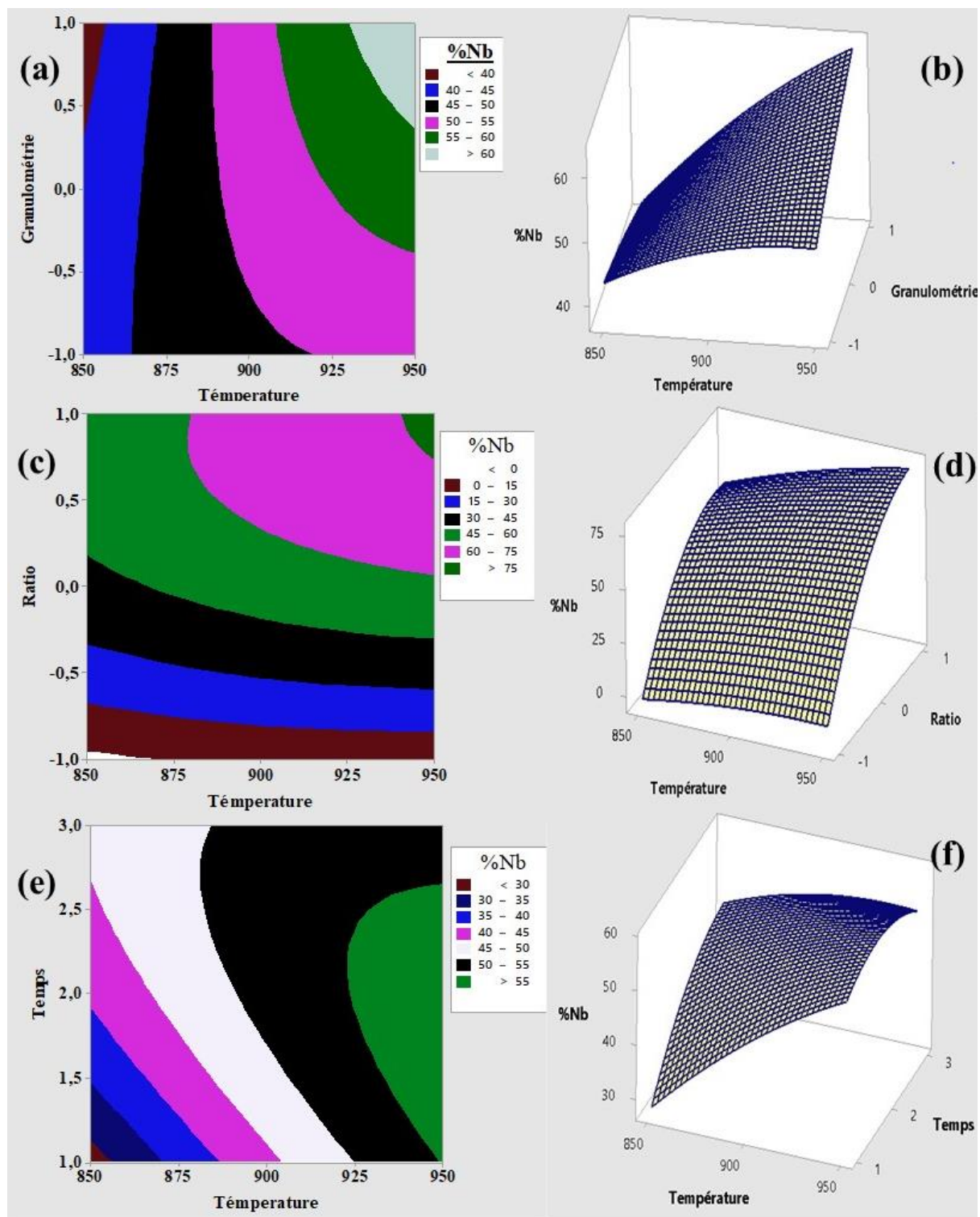


Figure III.11: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Nb : a) et b) température-granulométrie ; c) et d) température-ratio ; température-temps.

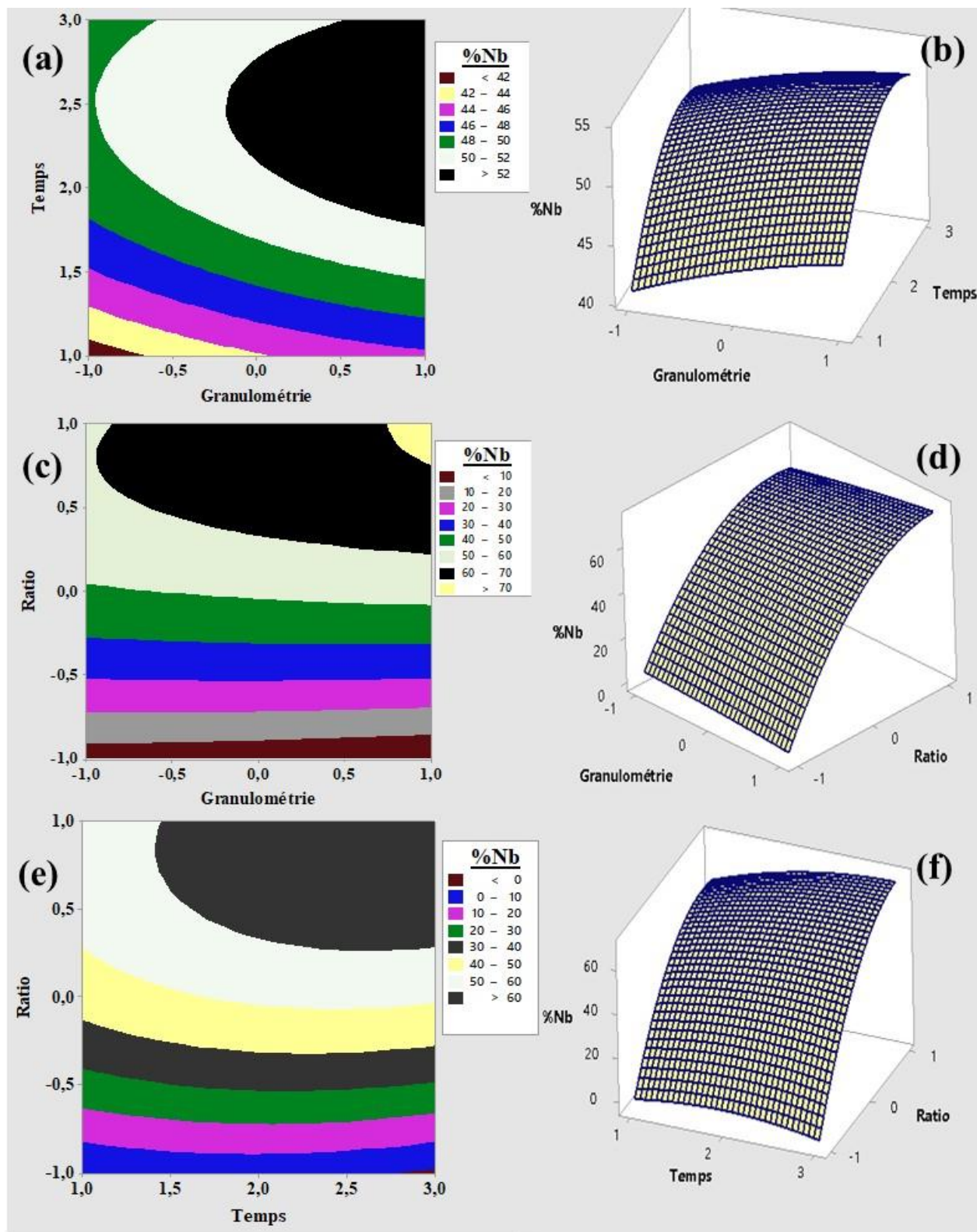


Figure III.12: Graphique des surfaces de contour et des surfaces des réponses des différentes interactions ayant une influence sur l'extraction du Nb : a) et b) granulométrie-temps ; c) et d) granulométrie -ratio ; temps-ratio.

d. Paramètres optimaux de l'extraction de tantale et de niobium

La **Figure III.13** montre que les conditions d'optimisation d'extraction de Ta et Nb contenus dans ce minerai de coltan ont été les mêmes pour les deux métaux. La température optimale a été de 950°C, la taille des particules entre 150 et 106 µm (1), le temps est de 2h20' et le ratio K₂CO₃/coltan de 13,2/10(1) (correspondant à 300% des réactions II.11 et II.12). Dans ces conditions, le modèle a prédit qu'un rendement d'extraction de 68,31 et 87,45% peut être obtenu respectivement pour le Ta et le Nb.

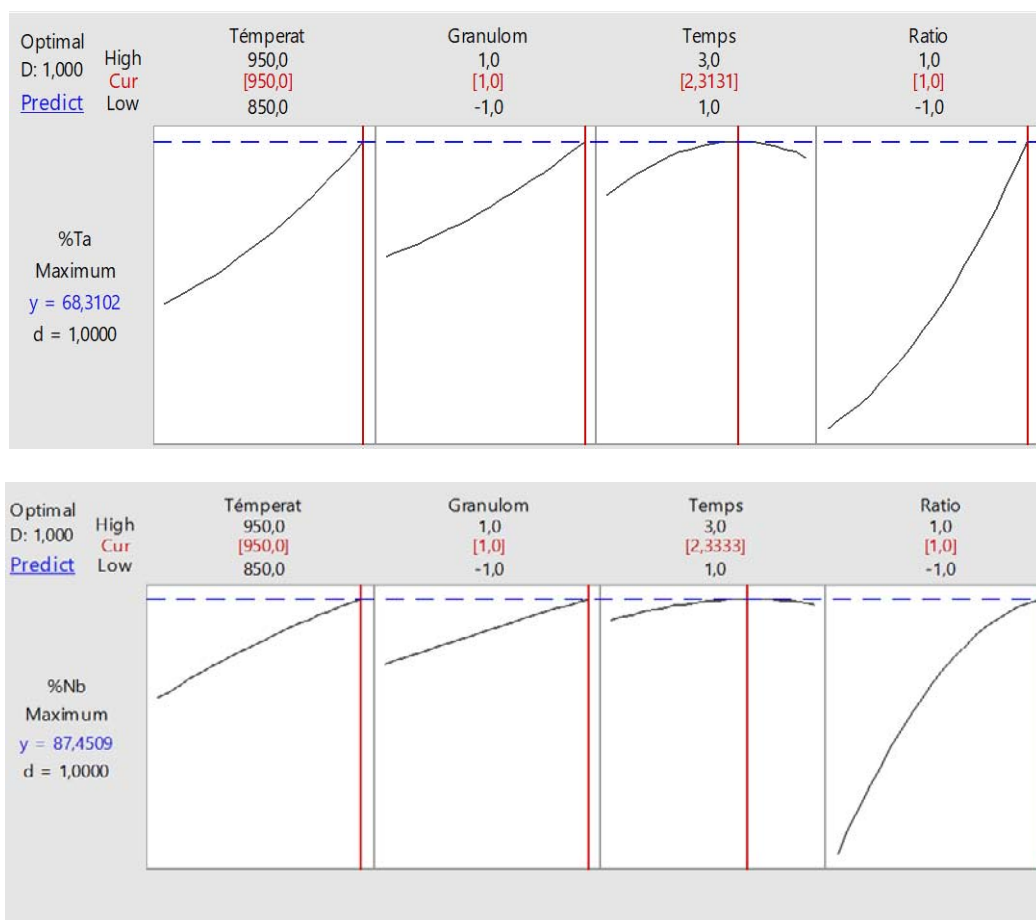


Figure III.13: Profil de la désirabilité de l'extraction de tantale et de niobium.

e. Application expérimentale des conditions optimales

➤ Rendement d'extraction de Ta et Nb en conditions optimales

Afin de vérifier si les performances métallurgiques des conditions optimales proposées par les modèles sont atteignables, quatre expériences ont été réalisées au laboratoire. Elles ont été réalisées

en maintenant la température optimale à 950°C, la taille des particules entre 150 et 106 µm, le temps 2h20'. Seul le ratio K_2CO_3 /coltan a été varié, il a été remarqué que ce paramètre a une très forte influence significative sur l'extraction de Ta et Nb avec une valeur p de 0,00. La **Figure III.14** présente les résultats des expériences réalisées avec le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10, 15,4/10, 17,6/10 et 19,8/10. Ces résultats montrent que lors qu'on travaille dans les conditions optimales proposées par les deux modèles, les rendements d'extraction obtenus sont dans l'ordre de 46,55% pour le Ta et 69,76% pour le Nb. Néanmoins, lorsqu'on augmente le ratio K_2CO_3 /coltan jusqu'à 19,8/10, on obtient un rendement d'extraction de 64,92% pour Ta et 78,43% pour le Nb.

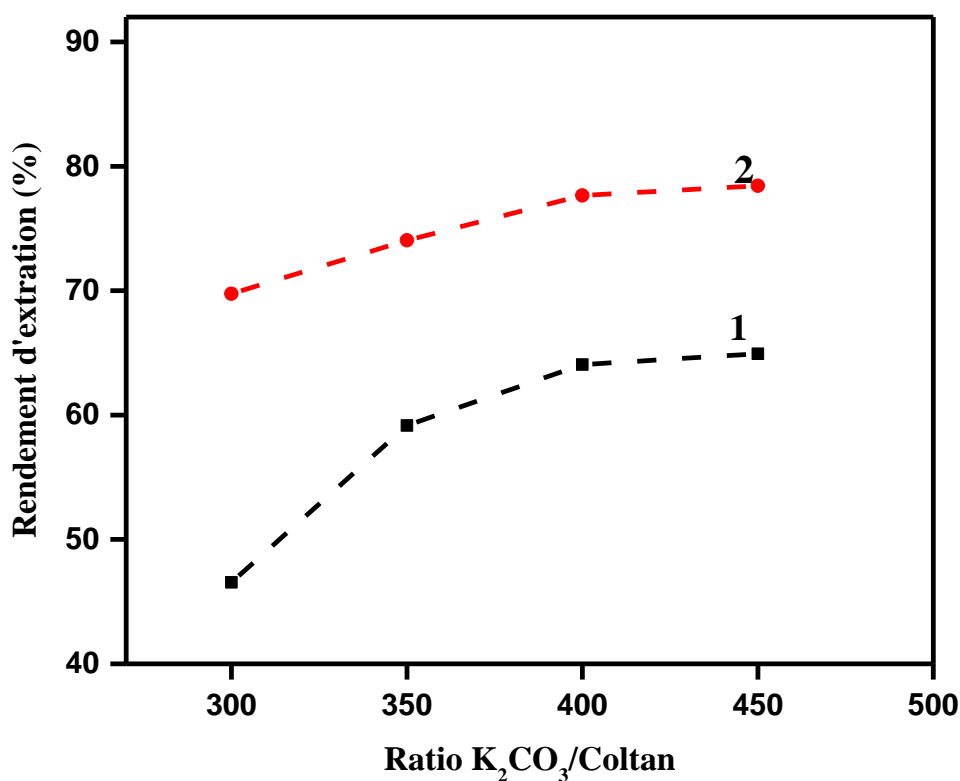


Figure III.14: Effet du ratio K_2CO_3 /coltan sur le rendement de dissolution de tantale (1) et de niobium (2) dans les conditions optimales.

➤ Précipités obtenus et caractéristiques des oxydes mixtes

Le **Tableau III.9** présente les masses des précipités (Ta, Nb) -guanidine et les masses mixtes obtenues après calcination. Il ressort de ces résultats que les masses obtenues après précipitation sont comprises entre 2,79 et 3,28 g de (Ta, Nb) -guanidine. Les masses d'oxydes mixtes de Ta et Nb obtenues sont comprises entre 1,19 g et 2,0 g. La plus grande quantité d'oxyde mixte est obtenue lorsqu'on fait la précipitation à 20 g de guanidine pour 200mL de la solution alcaline.

Optimisation des paramètres d'extraction du tantale et du niobium contenus dans un minerai de coltan de Mwenga, Sud-Kivu, RDC

Tableau III.9: : Masses des précipités (Ta, Nb)-guanidine(g) et des oxydes mixtes produits(g).

Quantité guanidine	(Ta, Nb)- guanidine	(Ta, Nb)O ₅
20	3,22	2,06
16	3,28	1,19
12	2,79	1,75
8	3,15	2,01
4	3,11	1,89

Le **Tableau III.10** montre la composition chimique des oxydes mixtes obtenus après calcination des précipités (Ta, Nb) -guanidine. Ces résultats montrent que les teneurs en oxyde de tantale varient entre 36,08 et 39,36% tandis que les teneurs en oxyde de niobium varient 36,11 et 39,11%. Toutefois, il est à signaler que ces oxydes mixtes renferment d'autres impuretés telles que SiO₂, BaO, FeO, K₂O, MnO et TiO₂ en grande quantité.

Tableau III.10: Composition chimique (%) des oxydes mixtes de tantale et de niobium.

Guanidine	Ta ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	SiO ₂	BaO	FeO	K ₂ O	MnO	TiO ₂	Eléments légers
20	39,36	38,05	9,29	2,86	2,47	1,94	1,63	1,94	2,47
16	38,25	37,52	10,87	2,91	3,06	1,82	1,25	2,24	2,08
12	37	37,68	11,32	3,04	3,11	2,3	1,19	2	2,36
8	38,16	39,11	8,43	2,88	3	2,78	1,08	2,12	2,43
4	36,08	36,11	11,47	3,05	2,7	4,72	1,63	1,92	2,33

Dans le but d'identifier les phases présentes dans le mélange d'oxyde mixte de tantale et de niobium obtenu après la précipitation, les analyses DRX ont été effectuées sur les oxydes mixtes de Ta et Nb. La **Figure III.15** présente les phases cristallines détectées dans les oxydes de tantale et de niobium. On trouve les phases cristallines suivantes : K₆Nb_{10,9}O₃₀ (87,2%), Nb₂O₅ (6,7%) et Ta₂O₅ (6,1%).

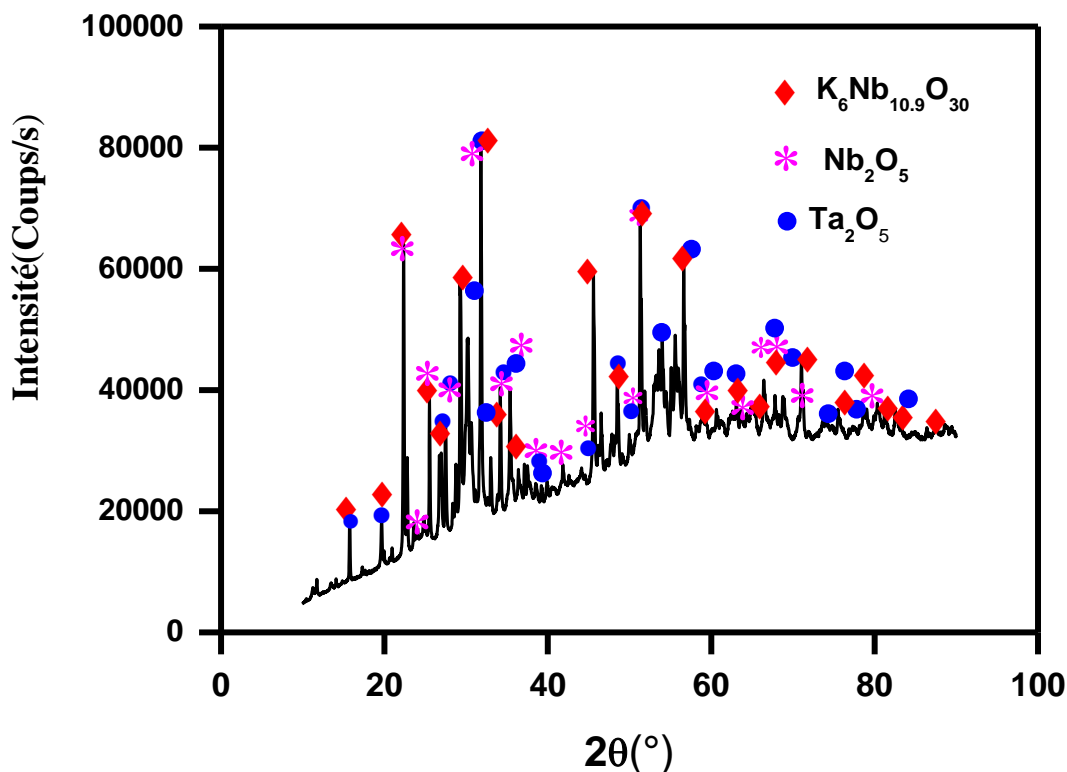


Figure III.15: Spectre DRX des oxydes mixtes de Ta et de Nb, fusion alcaline réalisée à 900°C, granulométrie située entre 106 et 75µm, 2h, 8,8/10.

Le **Tableau III.11** présente les phases minéralogiques identifiées dans l'oxyde mixte de tantale et de niobium obtenu après calcination.

Tableau III 11: Paramètres cristallographiques des oxydes mixtes de tantale et de niobium.

Phases minérales	2 θ expérimental	2 θ théorique	Plan(hkl)	Références
K ₆ Nb _{10,9} O ₃₀	25	2 < 2θ < 25	001	(Pickhard and Hartl 1997; Britvin et al. 2012)
	22,78	23	001	(George & Gedanken, 2008)
Ta ₂ O ₅	28,73	28,5	110	(Meidanchi & Jafari, 2019)
	37,11	37	111	(George & Gedanken, 2008)
	55,09	55	310	(George & Gedanken, 2008)
	70,09	70	310	(George & Gedanken, 2008)
Nb ₂ O ₅	23,57	23	001	(Joya et al., 2017)
	29,40	29	100	(Rodrigues & da Silva, 2010)
	35,03	35	101	(Joya et al., 2017)
	55,58	55	102	(Joya et al., 2017)

III.2 Discussion des résultats

III.2.1 Caractéristiques du minerai de coltan de Mwenga

Le **Tableau II.1** montre que la radioactivité calculée (26,18 Bq/g) est en dehors des normes de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), la limite acceptable pour le transport des matières d'origine naturelle est de 10 Bq/g (IAEA, 2018 ; TIC, 2019). Pour transporter ce minerai de Mwenga à l'étranger, il faudrait une réglementation spéciale comme le prévoit ladite norme. La dose effective (0,13 μ Sv/h) obtenue est inférieure aux normes limites (6000 μ Sv/h pour adultes et 1000 μ Sv/h pour les femmes enceintes) comme le montre la norme de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (IAEA, 2012; IAEA, 2018). Cela prouve que l'échantillon coltan ne présente pas des dangers durant la manipulation.

En associant les analyses chimiques (**Tableau III.3**) aux résultats DRX (**Figure II.2**), la teneur du Ta est de 15,21 % et elle est supérieure à celle de Nb (10,95 %). Cependant, les deux sont associés au Fe avec une teneur de 8,73 % et au Mn avec une teneur de 2,52 % dans la ferrocolombite. Le Si avec une teneur de 10,47 % se trouve en grande partie dans le quartz. Dans la littérature le pic le plus intense de la ferrocolombite est observée à (110), sous un angle de 30° (Itodo et al., 2019; Kabuge et al., 2024b). Une étude menée par (Wen et al., 2025) avait confirmé la présence de la cassitérite (110), (101) et (211). Le quartz est identifié dans la littérature à (110) (Essien, 2024). L'ilménite présente un pic intense à (004) sous un angle de 25,4° (Ermawati, 2022). Ce qui montre les phases minéralogiques présentes sur la **Figure II.2** sont encore avec les informations avec les données présentes dans la littérature.

Lorsque la teneur du Ta est supérieure à celle du Nb, le minerai est appelé tantalo-colombite. Dans le cas inverse où la teneur en Ta est inférieure à celle du Nb, le minerai est appelé colombo-tantalite (Ghambi et al., 2021; Habinshuti et al., 2022). Au regard de ces résultats, on peut conclure que ce minerai de Mwenga serait un mixte constitué en majorité par la tantalo-colombite et associé à des minerais valorisables : ilménite et cassitérite (Habinshuti et al., 2022).

La composition chimique et les phases minéralogiques détectées dans ce minerai ne s'écartent pas beaucoup des caractéristiques d'autres minerais de Ta et Nb de l'Est de la RDC. En effet, les travaux effectués par d'autres chercheurs utilisant des analyses variables (Ghambi et al., 2021; Shikika et al., 2022; Shikika, 2023, Kabuge et al., 2024) montrent des résultats similaires. On peut donc dire que le minerai de Mwenga est un tantalo-colombite riche en tantale et en niobium. Par

conséquent, ces résultats chimiques et minéralogiques peuvent servir dans la base des données des minerais 3T de la région du Kivu.

III.2.2 Modélisation thermodynamique du grillage

Les résultats présentés dans le **Tableau III. 5** sur les calculs des énergies libres de Gibbs montrent qu'il y a certaines réactions chimiques envisagées qui ne sont pas spontanées. Contrairement, on s'attendait à ce que toutes réactions étudiées se déroulent de manière spontanées. Les énergies libres de Gibbs des équations des réactions ont été calculées dans l'intervalle de température où les expériences sur le grillage du coltan avec K_2CO_3 ont été réalisées au laboratoire (entre 800 à 950°C). Sachant que la spontanéité d'une réaction est conditionnée par son énergie libre de Gibbs (ΔG), la valeur de ΔG inférieure à zéro indique que la réaction peut se dérouler de manière spontanée. Ainsi, comme l'indique la **Figure III.3**, la réaction de Fe_2O_3 avec K_2CO_3 pour former un composé insoluble $KFeO_2$ (équation II.2) n'est pas spontanée. Ce résultat est différent de celui obtenu par d'autres chercheurs qui utilisaient le KOH (Wang et al., 2010). Il a été montré que la réaction de la formation de $KFeO_2$ est spontanée lorsqu'on utilise le KOH. On remarque que, lorsqu'on augmente la température, l'énergie libre de Gibbs de la formation de $KFeO_2$ diminue. Elle est de 29, 01 $kJ.mol^{-1}$ à 800°C et à 950°C, elle devient 8,58 $kJ.mol^{-1}$.

Les réactions des oxydes tels que Al_2O_3 , SiO_2 et WO_3 avec K_2CO_3 pour former des composés solubles dans l'eau tels que $KAlO_2$, K_2SiO_3 ou K_2SiO_9 , et K_2WO_4 (équations II.6, II.8 ou II. 9 et II.10) sont spontanées. Ce qui est en accord les travaux réalisés sur le grillage du coltan avec KOH (Wang et al., 2009) et (Shikika et al., 2021). Les énergies libres de Gibbs de la réaction de Al_2O_3 avec K_2CO_3 pour former $KAlO_2$ sont comprises entre -8, 04 $kJ.mol^{-1}$ à 800°C et -28,85 $kJ.mol^{-1}$ à 950°C. Celles de la réaction de SiO_2 avec K_2CO_3 pour donner K_2SiO_3 sont -100,65 $kJ.mol^{-1}$ à 800°C et -121, 06 $kJ.mol^{-1}$ à 950°C tandis que celles de la formation de $K_2Si_4O_9$ sont -345,67 $kJ.mol^{-1}$ à 800°C et 384,46 $kJ.mol^{-1}$ à 950°C. L'énergie libre de la réaction de formation de K_2WO_4 est de -149,15 $kJ.mol^{-1}$ à 800°C et de -170, 94 $kJ.mol^{-1}$ à 950°C. A partir de ces résultats, on peut dire que lorsqu'on fait le grillage du minerai de coltan avec K_2CO_3 , le silicium, l'aluminium et le tungstène sont extraits du coltan.

Notre étude montre que la réaction de Ta_2O_5 avec K_2CO_3 pour former un composé insoluble $KTaO_3$ est spontanée. Par contre, la réaction de Nb_2O_5 avec K_2CO_3 pour former un composé insoluble

KNbO_3 n'est pas spontanée. La spontanéité de la réaction de la formation de KTaO_3 diminue lorsque la température augmente ; elle est de $-48,30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 800°C et de $-15,65 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à 950°C . A partir de ces résultats, on remarque que, lorsqu'on fait le grillage du minerai de coltan avec K_2CO_3 , l'augmentation de la température jusqu'à 950°C diminue la spontanéité de la formation de KTaO_3 ce qui peut augmenter les rendements d'extraction de Ta. Contrairement au grillage du coltan par le KOH (Shikika et al., 2021), la modélisation thermodynamique montre que la réaction de formation KNbO_3 n'est pas spontanée lors du grillage du coltan à l'aide carbonate de potassium. Ainsi à partir de nos résultats, nous pouvons conclure que la thermodynamique qui gouverne le grillage de coltan au K_2CO_3 doit donner un rendement d'extraction du Ta et Nb plus élevé que celle du grillage au KOH . Retenons que les réactions de conversion de Ta_2O_5 et Nb_2O_5 pour former des composés solubles (K_3TaO_4 et K_3NbO_4) dans l'eau n'ont pas été présentées dans ce travail du fait que K_3TaO_4 et K_3NbO_4 ne figurent pas encore dans la base des données HSC chemistry.

Les diagrammes présentés sur la **Figure III.4** montrent que dans la zone située entre $8 < \text{pH} < 12$ considérée dans ce travail, seul l'Al et W peuvent être corrodés. Tandis que le fer, le manganèse et l'étain forment des oxydes insolubles dans l'intervalle de pH supérieur à 8. Les études menées par (Deiss, 2020) et (Nave & Kornev, 2017) sur les diagrammes de Pourbaix des minerais de Fe, Mn et Ta ont montré également que dans l'intervalle de $8 < \text{pH} < 12$, le fer, l'étain, le manganèse forment des oxydes et des hydroxydes insolubles. Tandis que le wolframite et l'aluminium forment respectivement des phases solubles WO_4^- et AlO_2^- . Ainsi, on peut dire que durant le grillage par le carbonate de potassium, le fer, le manganèse et l'étain forment des phases insolubles tandis que l'aluminium et le tungstène passent en solution sous formes ioniques.

III.2.3 Rendements d'extraction et caractéristiques minéralogiques des résidus d'extraction

Les résultats sur le rendement d'extraction de Ta et Nb présentés dans les **Tableaux III.6** et **III.8** montrent que toutes les expériences qui ont été réalisées avec un ratio $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{coltan}$ très faible de 4,4/10 ont abouti à des rendements d'extraction de Ta et de Nb nuls (0,00%). Cependant, lorsqu'on augmente le ratio entre 8/10 et 13,2/10, le rendement d'extraction de Ta et Nb augmente. Par contre, les résultats montrent que la température, la granulométrie et le temps n'ont pas une forte influence sur le rendement d'extraction de Ta et Nb. Le rendement d'extraction de Ta et Nb croit avec l'augmentation du ratio de $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{coltan}$ parce que, à un ratio de $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{coltan}$ faible, les impuretés telles que les oxydes de Fe, Mn, Al, Si et Ti consomment le fondant avant que les oxydes de Ta et

Nb ne puissent commencer à réagir (Shikika et al., 2023). La variation des autres paramètres n'a pas eu d'influence très significative sur les rendements d'extraction de Ta et Nb du fait que nos expériences se sont réalisées dans l'intervalle de température situé entre 850 à 950°C avec un écart de 50°C. Connaissant que la seule condition pour que la réaction des oxydes de Ta et Nb puissent réagir, il faut être à une température proche de la température de fusion du carbonate de potassium (891°C). La taille granulométrique n'a pas une influence forte du fait que les tranches granulométriques utilisées dans ce travail ne sont pas très éloignées. Pour le temps, les études précédentes montrent que la réaction lors du grillage est rapide et nécessite moins de temps (1h), la variation du temps influence mais pas trop sur le rendement d'extraction (Shikika et al., 2021).

Les rendements d'extraction obtenus dans ce travail sont plus élevés que ce qui a été obtenus à l'aide du grillage de minerai de coltan au K_2CO_3 pendant plus 5h (Maiorov et al., 2011). Cependant, ils se rapprochent des rendements d'extraction obtenus lors de l'utilisation de KOH sur le minerai de coltan (Shikika et al., 2022). Ceci nous montre qu'on peut avoir des rendements d'extraction de Ta et Nb qui se rapprochent de ceux obtenus avec le KOH dans un de temps très courts de 2h en utilisant le carbonate de potassium. Les rendements d'extraction élevés de Ta et Nb obtenus lors du grillage de coltan par le carbonate de potassium peuvent s'expliquer en ce sens que, nous avons réalisé des expériences en variant quatre paramètres étudiés. La combinaison de différents niveaux de ces 4 paramètres en 27 expériences a donné une chance de réaliser les expériences proches des conditions optimales, contrairement aux études précédentes où les chercheurs réalisaient 2 à 3 expériences en variant uniquement la durée du grillage et la température (Maiorov et al., 2011 ; Nikolaev et al., 2012).

Les analyses minéralogiques DRX du produit obtenu après grillage de coltan par le K_2CO_3 et des résidus de lixiviation présentées sur les **Figures III.5** et **III.6** permettent de comprendre pourquoi les rendements de l'extraction de Ta obtenus sont inférieurs à celui de Nb. La présence de $KTaO_3$ dans ces résidus obtenus après extraction témoigne qu'une quantité de Ta reste dans les résidus. Les recherches précédentes (Wang et al., 2009; Shikika et al., 2021 ; Habinshuti et al., 2022) ont signalé une possibilité de former ces composés insoluble $KTaO_3$ et $KNbO_3$ lors du grillage d'un minerai de coltan, ce qui diminue le rendement d'extraction lors de l'extraction de Ta et Nb. Une étude menée par (Sumedha et al., 2021) a montré que $KTaO_3$ présente des pics intenses à (100),(110),(111),(200),(210) et (211). Dans le cas de cette étude, le pic le plus intense a été observé à (100) sous l'angle de 31,63° comme le montre les **Figures III.5** et **III.6**. L'énergie libre

de Gibbs de l'équation de la formation de KTaO_3 discutée précédemment a montré que lors du grillage du coltan par K_2CO_3 , la réaction de formation KTaO_3 est spontanée, ce qui explique sa présence dans les résidus après extraction. Les autres phases détectées dans les résidus tels KFeO_2 et K_2SnO_3 se sont formées par réaction des impuretés des oxydes de Fe et Sn avec le K_2CO_3 comme le montre les calculs des énergies libres de Gibbs des réactions chimiques.

Ces phases ont été observées dans les études précédentes qui utilisaient le KOH (Shikika et al., 2021 ; Habinshuti et al., 2023). Dans la littérature, le pic le plus intense de KFeO_2 est observé à (004) sous un angle de 32° (Moon et al., 2006; Jung et al., 2017), dans cette étude le pic intense a été observé $30,72^\circ$. La phase minérale a été observé a un pic intense de (021) sous un angle de $30,5^\circ$, dans la littérature le pic intense est observé sous angle de 30° . Alors à partir de ces résultats, on peut dire que certains composés dont la réaction est spontanée comme le montre la modélisation thermodynamique ont été détectées expérimentalement dans les produits obtenus après fusion et dans les résidus de lixiviation du minerai.

III.2.4 Optimisation des paramètres d'extraction du Ta et Nb

Les modèles mathématiques qui lient la température, la granulométrie, le temps et le ratio K_2CO_3 /coltan aux rendements d'extraction de Ta et Nb illustrés par les équation III.1 et l'équation III.2 montrent que les résultats d'optimisation obtenus sont fiables. Les coefficients de détermination, la valeur p et l'inadéquation du modèle présentés dans les **Tableaux 1, 2 et 3** en **Annexe 2** permettent de conclure que les deux modèles sont ajustés aux rendements d'extraction de Ta et Nb trouvés expérimentalement. Les valeurs de p-value de ces deux modèles ont été de 0,00 pour le Ta et de 0,00 pour le Nb. La valeur p d'un modèle doit être inférieure au seuil de signification de 5% (Ghafari et al. 2009). Cependant, le coefficient de détermination du modèle mathématique d'extraction de Ta est 89,33% tandis que celui du Nb est 97,52 %. L'inadéquation du modèle de l'extraction du Ta a été de 0,79 tandis que celui du Nb a été 0,94.

Il a été montré que pour l'ajustement d'un bon modèle, le coefficient de détermination doit être supérieur ou égal à 80%, tandis que l'inadéquation du modèle doit être supérieure au seuil de signification de 5% (Wang et al., 2018). Ainsi, on peut dire alors que les conditions optimales proposées par ces modèles à la **Figure III.14** sont correctes. Les deux modèles ont montré que les paramètres d'optimisation de Ta et de Nb sont similaires. On remarque que, pour maximiser le

rendement d'extraction de Ta et Nb, on doit travailler dans les conditions suivantes : une température de 950°C, une taille des particules entre 150 et 106 µm, le temps de fusion de 2h20' et le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10. Cependant, en appliquant expérimentalement ces conditions proposées par les modèles, le rendement d'extraction du Ta est de 46,55% tandis que celui du Nb est de 69,76%. Cette différence entre les rendements expérimentaux et les rendements proposés par le modèle peut s'expliquer par le fait que lors du grillage du minerai de coltan par le carboante de potassium, il est difficile d'avoir un coefficient de détermination de 100%. Il est possible que des paramètres tels que la durée de lixiviation, la vitesse d'agitation pendant le grillage (qui n'ont pas été étudiés) peuvent avoir une faible influence sur le rendement d'extraction de Ta et Nb.

Le **Tableau 4** en **Annexe 2** montre que parmi les quatre paramètres étudiés, seul le ratio K_2CO_3 /coltan a une influence très significative sur le rendement d'extraction de Ta et Nb avec une valeur p de 0,00 pour le Ta et pour le Nb. L'augmentation du ratio K_2CO_3 /coltan en maintenant les paramètres constants aboutit à une augmentation du rendement d'extraction de Ta et Nb. Avec un ratio K_2CO_3 /coltan de 19,8/10, on peut extraire 64,92% de Ta et 78,43% de Nb. Un rendement plus élevé que tous les autres rendements déjà observés (**Figure III.14**).

En se basant sur les résultats présentés dans les **Tableaux III.9** et **III. 10**, la quantité de carbonate de guanidine utilisée pour 200 mL de solution n'a pas une grande influence sur la production des oxydes mixtes de Ta et de Nb. La précipitation avec 4, 8, 12, 16 et 20 g de carbonate de guanidine dans ces 200 mL de la solution donne des teneurs des oxydes mixtes de Ta et Nb presque identiques (72,19%, 77,27%, 74,68%, 75,77% et 77,41%). Les teneurs en oxydes mixtes sont évaluées en faisant la somme de l'oxyde de tantale et de l'oxyde niobium après purification. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs (Habinshuti et al., 2022). En effet, il a été montré que 5 g de carbonate de guanidine sont suffisants pour précipiter le maximum de Ta et de Nb dans 200 mL de la solution. Cependant, les teneurs en oxydes mixtes obtenues dans notre travail sont inférieures.

La **Figure III.15** montre la présence $K_6Nb_{10,9}O_{30}$ dans l'oxyde mixte de Ta et de Nb. Ceci montre que durant la précipitation sur les solutions issues de l'extraction par le carbonate de potassium, le potassium contamine l'oxyde mixte de Ta et Nb. Ce cas a aussi été observé dans le travail antérieur. Il a été noté que le polyxoniobiate peut cristalliser lors qu'on travaille sur les solutions renfermant le Ta et Nb (Deblonde, 2022). Le pic intense de Ta_2O_5 a été observé, il montre dans les études antérieures que l'oxyde de Ta a pic intense à (110) (George & Gedanken, 2008; Meidanchi &

Jafari, 2019). Dans la littérature l'oxyde de niobium présente des pics intenses à (100),(101),(102) a des angles respectifs de 29 ; 35 et 55°. Ainsi, les résultats expérimentaux obtenus montrent que les pics intenses se produisent aux pics de 29,40 ; 35, 03 et 55, 58°. Il est connu le polyniobiate a la même structure que le polytantalate (Ohya , 2015). On peut dire alors que le potassium et d'autres impuretés tels que le Fe et Si gênent la précipitation de Ta et Nb sur les solutions issues de l'extraction par le carbonate de potassium ce qui influence sur la teneur de l'oxyde mixte de Ta et Nb produit.

CONCLUSION GENERALE ET RECOMMANDATIONS

L'objectif principal de ce travail était d'extraire le tantale et le niobium contenus dans le coltan de Mwenga. Pour avoir un rendement d'extraction élevé, une étude thermodynamique et une optimisation des paramètres du grillage alcalin ont été réalisées. L'échantillon sur lequel a porté cette étude provient de la zone d'exploitation artisanale de Mwenga, Sud-Kivu, RDC. Il fallait donc commencer par la détermination de la composition chimique et minéralogique de ce minerai. Ainsi, les analyses minéralogiques DRX ont révélé que le coltan de Mwenga est constitué en majorité par la tantalo-colombite, la cassitérite, l'ilménite et le quartz. Les analyses chimiques réalisées par XRF ont montré que les teneurs des éléments chimiques majeurs constituant le coltan sont les suivants : Ta (15,21%), Nb (10,95%), Si (10,47%), Fe (8,73%), Ba (4,93%) Sn (4,73%), Al (4,09%), Ti (3,17%) et Mn (2,52%).

La spontanéité des réactions susceptibles de se former lors du grillage du coltan par le carbonate de potassium n'avait pas encore été étudiée. Ainsi, dans l'intervalle de températures comprises entre 800 et 950°C, une modélisation thermodynamique a été réalisée avec le logiciel HSC chemistry. Les résultats obtenus montrent que lors du grillage de coltan par le carbonate de potassium, les réactions de formation de KTaO_3 et K_2TiO_3 insolubles sont spontanées. Tandis que celle de la formation de KNbO_3 n'est pas spontanée. Les réactions de formation des composés solubles tels que KAlO_2 , K_2WO_4 , K_2SiO_3 et $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ sont spontanées. On peut conclure que lors du grillage par le carbonate de potassium, l'aluminium, le tungstène et le silicium passent en solution. Par contre, le manganèse, le titane et l'étain restent dans les résidus forment des phases insolubles dans l'eau.

Les analyses DRX ont été réalisées sur les résidus obtenus après grillage du minerai de coltan avec le carbonate de potassium pour vérifier si certains composés insolubles étudiés par la modélisation thermodynamique sont présents exactement dans les produits qui se forment pendant le grillage. Les résultats DRX ont montré la présence de KTaO_3 , K_2SnO_3 et KFeO_2 . Ceci permet de dire que certains composés étudiés théoriquement par la modélisation thermodynamique ont été détectés dans le produit obtenu après grillage du minerai et dans les résidus obtenus après extraction.

Les conditions d'optimisation de l'extraction de tantale et de niobium lors du grillage du minerai de coltan par le carbonate de potassium n'avaient pas encore fait l'objet d'une quelconque étude. Pour ce, la méthodologie de surface des réponses a été utilisée pour optimiser les paramètres étudiés. Les résultats obtenus ont montré que les conditions optimales de l'extraction de tantale et de

niobium sont atteignables lorsqu'on travaille à la température de 950°C, granulométrie entre 150 et 106µm, durée de fusion de 2h20' et le ratio K_2CO_3 /coltan de 13,2/10. Les résultats sur l'extraction de tantale et niobium en condition optimale montrent que des rendements d'extraction élevés de 64,92% pour Ta et 78,43% ont été atteints. A partir de nos résultats, on peut conclure que contrairement aux études antérieures qui ont utilisé le carbonate de potassium, il est possible d'atteindre des rendements d'extraction de Ta et Nb qui se rapprochent des rendements d'extraction obtenus lors du grillage de coltan avec KOH.

Pour purifier le Ta et Nb contenus dans les lixivants obtenus après grillage de carbonate de potassium, la précipitation a été réalisée par le carbonate de guanidine sur les solutions de Ta et Nb produites dans les conditions optimales. Les analyses chimiques XRF révèlent qu'une teneur de 77,41% des oxydes mixtes de tantale et de niobium a été atteinte.

➤ **Recommandations**

- ✓ Au regard de ces résultats obtenus, il est à recommander aux industriels qui utilise le carbonate de potassium pendant le grillage du minerai de coltan d'utiliser les conditions optimales proposées dans ce travail.
- ✓ Aux décideurs étatiques, nous recommandons de prendre en considération les résultats de caractérisation chimique obtenus dans ce travail et les ajouter dans les bases des données des empreintes minéralogiques des zones d'exploitation minière des minerais 3T du Kivu en vue de la certification des origines des minerais de coltan vendus dans les grands centres de commercialisation.

➤ **Perspectives d'avenir**

- ✓ Etudier la cinétique du grillage au carbonate de potassium, en vue d'élucider la loi qui gouverne la fusion au carbonate de potassium.
- ✓ Mener d'autres recherches pour pouvoir améliorer la qualité des oxydes mixtes de Ta et Nb obtenus.
- ✓ Réaliser une séparation du tantale et de niobium par extraction par solvant pour pouvoir évaluer si le procédé au carbonate de potassium est plus avantageux par rapport au procédé à l'hydroxyde de potassium.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdel W., Galal M., Walid M. Abdellah, Ahmed M.Y., and Amal E. Mubark. 2022. "Preparation of Pure Nb₂O₅ from Gabal El-Faliq Pegmatite, South Eastern Desert, Egypt." *Min. Metall. Explor* 39(2):833–46. doi: 10.1007/s42461-019-00136-1.
- Ahmed, T.S. 2019. "Optimisation de La Dépollution de La Matière Organique Par La Méthode de Plan d'expériences." 11–78.
- Ayanda, Olushola S., and Folahan A. Adekola. 2011. "A Review of Niobium-Tantalum Separation in Hydrometallurgy." *J. Min. Mater. Charact. Eng.* 10(03):245–56. doi: 10.4236/jmmce.2011.103016.
- Bartl, A., Alan H. Tkaczyk, Alessia A., Francesca B., Vjaceslavs L., and Martina P. 2018. "Supply and Substitution Options for Selected Critical Raw Materials: Cobalt, Niobium, Tungsten, Yttrium and Rare Earths Elements." *Detritus* 3(September):37–42. doi: 10.31025/2611-4135/2018.13697.
- Berhe, Goitom Gebreyohannes, Velázquez Del Rosario Alberto, Bogale Tadesse, Abubeker Yimam, and Girma Woldetinsae. 2018. "Decomposition of the Kenticha Mangano-Tantalite Ore by HF/H₂SO₄ and KOH Fusion." *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 54(2):406–14. doi: 10.5277/ppmp1840.
- Britvin, Sergey N., Oleg I. S., Andriy L., Lorenz K., Sergey K., and Wulf D. 2012. "The Fluoride Route to Lindqvist Clusters: Synthesis and Crystal Structure of Layered Hexatantalate Na₈Ta₆O₁₉·26H₂O." *Inorg. Chem. Commun* 25:18–20. doi: 10.1016/j.inoche.2012.08.025.
- Bunaciu, Andrei A., Elena gabriela U., and Hassan Y.A. 2015. "X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications." *Crit. Rev. Anal. Chem* 45(4):289–99. doi: 10.1080/10408347.2014.949616.
- Campos-M, M., and R. Campos-C. 2017. "Applications of Quartering Method in Soils and Foods." *J. Eng. Res. Appl.* 7(1):35–39. doi: 10.9790/9622-0701023539.
- Chivot, Jacques. 2004. "Thermodynamique Des Produits de Corrosion." 142.
- Deblonde, Gauthier. 2022. "Spéciation Du Niobium et Du Tantale En Milieux Basiques et

Développement d ' Un Procédé Hydrométallurgique Pour La Séparation Niobium-Tantale To Cite This Version : HAL Id : Tel-03663364 Université Pierre et Marie Curie Milieux Basiques et Développement .”

Deblonde, Gauthier J. P., David B., Denis B., Sarah B., Gérard C., and Alexandre C. 2019a. “A Fluoride-Free Liquid-Liquid Extraction Process for the Recovery and Separation of Niobium and Tantalum from Alkaline Leach Solutions.” *Sep. Purif. Technol.* 215(pH 12):634–43. doi: 10.1016/j.seppur.2019.01.052.

Deblonde, Gauthier J. P., David B., Denis B., Sarah B., Gérard C., and Alexandre C. 2019b. “Niobium and Tantalum Processing in Oxalic-Nitric Media: $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ and $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$ Precipitation with Oxalates and Nitrates Recycling.” *Sep. Purif. Technol.* 226(May):209–17. doi: 10.1016/j.seppur.2019.05.087.

Deblonde, Gauthier J. P., Alexandre C., Valérie W., and Gérard C. 2016. “Direct Precipitation of Niobium and Tantalum from Alkaline Solutions Using Calcium-Bearing Reagents.” *Hydrometallurgy* 165:345–50. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.12.009.

Deblonde, Gauthier J. P., Valérie Weigel, Quentin Bellier, Romaric Houdard, Florent Delvallée, Sarah Bélair, and Denis Beltrami. 2016. “Selective Recovery of Niobium and Tantalum from Low-Grade Concentrates Using a Simple and Fluoride-Free Process.” *Sep. Purif.* 162:180–87. doi: 10.1016/j.seppur.2016.02.025.

Deiss, R. 2020. “Limites de La Thermodynamique d ' Équilibre – Quels Sont Les Avantages Du Diagramme de Pourbaix Pour Le Praticien de La Protection Contre La Corrosion ” .

Djouama, M. 2011. “Étude Des Diagrammes de Diffraction Des Rayons x Des Composés de Type NaCl.” Université Med Khider Biskra.

Dupeux, M. 2005. “Aide-Mémoire Science Des Matériaux.” *Dunod* 151–52.

Ermawati, F. U. 2022. “Phase Formation, Structural, and Microstructural Characterizations of Ilmenite $FeTiO_3$ Nanopowder Prepared from Liquid-Mixing Method.” *J. Phys. Conf. Ser* 2392(1). doi: 10.1088/1742-6596/2392/1/012022.

Essien, Nsikak Bassey. 2024. “Rice Husk as Precursor for Silicon Oxide Nanoparticles : Synthesis and Characterization.”

- Fatima, B., and Benchaib H. 2014. "Thème :Etude Théorique de La Spectroscopie de Fluorescence Des Rayons X (XRF) Pour l'étude Des Matériaux." 43.
- Ferreira, S. L. C., R. E. Bruns, H. S. Ferreira, G. D. Matos, J. M. David, G. C. Brand, E. G. P. Silva, P. S. Reis, A. S. Souza, and W. N. L. Santos. 2007. "Box-Behnken Design : An Alternative for the Optimization of Analytical Methods." 597:179–86. doi: 10.1016/j.aca.2007.07.011.
- Fosu, Allen Y., Ndue K., James V., and Alexandre C. 2020. "Literature Review and Thermodynamic Modelling of Roasting Processes for Lithium Extraction from Spodumene." *Metals* 10(10):1–18. doi: 10.3390/met10101312.
- George, P. P., and A. Gedanken. 2008. "Ta₂O₅ Nanobars and Their Composites: Synthesis and Characterization." *J. Nanoscience Nanotechnol.* 8(11):5801–6. doi: 10.1166/jnn.2008.230.
- Gerlach, Robert W., David E. Dobb, Gregory A. Raab, and John M. Nocerino. 2002. "Gy Sampling Theory in Environmental Studies. 1. Assessing Soil Splitting Protocols." *J. Chemom.* 16(7):321–28. doi: 10.1002/cem.705.
- Ghafari, S., Hamidi A., Mohamed H., and Ali A. 2009. "Application of Response Surface Methodology (RSM) to Optimize Coagulation – Flocculation Treatment of Leachate Using Poly-Aluminum Chloride (PAC) and Alum." 163:650–56. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.090.
- Ghambi, S., Sergio S., Vitalis C., and Animesh J. 2021. "An Investigation on Hydrofluoric (HF) Acid-Free Extraction for Niobium Oxide (Nb₂O₅) and Tantalum Oxide (Ta₂O₅) from Columbite / Tantalite Concentrates Using Alkali Reductive Roasting." *Miner. Eng.* 173(July):107183. doi: 10.1016/j.mineng.2021.107183.
- Guegan, H. 2010. "Méthodes D'analyses Élémentaires : Revue Comparée Des Techniques Utilisables à La Caractérisation Des Poussières Fines Elemental Analysis Methods: *Rev. Appl. Fine Dust Characterization.*" 83–90.
- Gunn, Gus. 2013. *Critical Metals Handbook.*
- Guo, L., Long L., Yafei G., and Tianlong D. 2018. "Progresses on Thermodynamic Databases." *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* 382(5). doi: 10.1088/1757-899X/382/5/052018.
- Habinshuti, JB., Jeanne P.M., Adelana R. A., Brajendra M., Himanshu T., Janvier M., Grace O.,

- and Azikiwe P.,O. 2022. "Caustic Potash Assisted Roasting of the Nigerian Ferro-Columbite Concentrate and Guanidine Carbonate-Induced Precipitation: A Novel Technique for Extraction of Nb-Ta Mixed-Oxides." *Results Eng.* 14(April):100415. doi: 10.1016/j.rineng.2022.100415.
- Habinshuti, J.B., Jeanne P.M., Adelena R. A., Brajendra M., Grace O., Gbetoglo C.K., Himanshu T., Janvier M., and Azikiwe P. Onwualu. 2021. "Mineralogical and Physical Studies of Low-Grade Tantalum-Tin Ores from Selected Areas of Rwanda." *Results Eng.* 11:100248. doi: 10.1016/j.rineng.2021.100248.
- Habinshuti, J.B., Jeanne P.M., Tanvar H., Adelina R. A., Brajendra M., Janvier Mukiza, Grace Ofori-Sarpong, and Azikiwe P. Onwualu. 2023. "Fluoride-Free, Simple, and Environmentally Friendly Extraction of Mixed Oxides of Niobium and Tantalum from the Nigerian and Rwandan Columbite-Tantalite Concentrates." *Miner. Eng.* 201(September 2022). doi: 10.1016/j.mineng.2023.108201.
- IAEA. 2012. "No Title Normes de Sûreté de l' AIEA- Règlement de Transport Des Matières Radioactives 2012." *Vienne, Autriche.*
- IAEA. 2018. "Règlement de Transport Des Matières Radioactives Édition de 2018." *Vienne, Autriche.*
- Ilombe, G.M., Yogolelo M., Charles N., Christian B.K., Birhenjira E.M, Bibentyo T.M., and Damien D. 2017. "Géologie et Structure Du Gisement Aurifère de Mobale à Kamituga: Contribution à l'étude Du Supergroupe Du Kivu." *Geo-Eco-Trop* 41(2):151–68.
- Itodo, A.U., Raymond A.W., Bulus E.D., and Davoe D.B. 2019. "Mineralogy and Pollution Status of Columbite-Tin Ore Contaminated Soil." *Adv. J. Chem., Section A* 2(2):147–64. doi: 10.29088/SAMI/AJCA.2019.2.147164.
- Jin, Y., Yunhai W., Julin C., and Yunying W. 2014. "Optimizing Decolorization of Methylene Blue and Methyl Orange Dye by Pulsed Discharged Plasma in Water Using Response Surface Methodology." *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45(2):589–95. doi: 10.1016/j.jtice.2013.06.012.
- Joya, M.R., José J., Barba O., Angela M., Raba P., José G., Paulo D.T., and Cavalcante F. 2017. "Synthesis and Characterization of Nano-Particles of Niobium Pentoxide with Orthorhombic Symmetry." 1–9. doi: 10.3390/met7040142.

- Jung, D.W. Jae H.J., and Eun S.O. 2017. *Characteristics of Potassium Iron Oxide for High-Powered Anode Materials for Lithium-Ion Batteries*. Vol. 690. Elsevier Ltd.
- Kabangu, M. J., and P. L. Crouse. 2012. "Separation of Niobium and Tantalum from Mozambican Tantalite by Ammonium Bifluoride Digestion and Octanol Solvent Extraction." *Hydrometallurgy* 129–130:151–55. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.06.008.
- Kabangu, Mpinga J. 2014. "Extraction and Separation of Tantalum and Niobium from Mozambican Tantalite by Solvent Extraction in the Ammonium Bifluoride-Octanol System." *Built Environ.* 1–105.
- Kabuge, Bertin K., Phalaris Y.M., Pierre M.K., Michel S.L., Grace N. N., Nosipho N. M, Marsi M.K., and Crépin K.W. 2024a. "Production of Pure Tantalum and Niobium Oxides by Hydrometallurgical Processing of Coltan Smelter Cake from Tanganyika Province/RD Congo Using NH_4HF_2 -KOH Flux System." *Physicochem. Probl. Miner. Process.* (August). doi: 10.37190/ppmp/192436.
- Kabuge, Bertin K., Phalaris Y.M., Pierre M.K., Michel S.L., Grace N. N., Nosipho N. M., Marsi Mbayo K., and Crépin K.W.2024b. "Production of Pure Tantalum and Niobium Oxides by Hydrometallurgical Processing of Coltan Smelter Cake from Tanganyika Province/RD Congo Using NH_4HF_2 -KOH Flux System." *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 60(4). doi: 10.37190/ppmp/192436.
- Kamgang, Jean C., Vivient C.K., and Stéphane Y.T. 2014. "Modeling the Dynamics of Malaria Transmission with Bed Net Protection Perspective." *Appl. Math.* 05(19):3156–3205. doi: 10.4236/am.2014.519298.
- Khaoula, G., D. 2021. "No TitlValorisation Des Déchets de Fenouil: Optimisation Par Méthodologie de Surface de Réponse Des Conditions d'extraction Assistée Par Micro-Onde Des Composés Phénoliques Totaux et de l'activité Antioxydantee."
- Kheireddine, Bouabibsa. 2009. "No TitleLa Méthode Des Plans d'expériences Dans La Conception Des Structures En Béton Cas Des Infrastructures de Forme Irregulière." Université Saad Dahleb De Blida.
- Kolesnikov, A. S., B. O. Sapargaliyeva, A. Yu Bychkov, Ya O. Alferyeva, S. Syrlybekkyzy, Zh K. Altybaeva, L. K. Nurshakhanova, L. K. Seidaliyeva, B. S. Suleimenova, A. E. Zhidebayeva,

- O. G. Kolesnikova, N. N. Zhanikulov, B. Ye Zhakipbaev, N. Suleimenova, Sh Koshkarbayeva, and A. Zh Suigenbayeva. 2022. "Thermodynamic Modeling of the Formation of the Main Minerals of Cement Clinker and Zinc Fumes in the Processing of Toxic Technogenic Waste of the Metallurgical Industry." *Rasayan J. Chem.* 15(3):2181–87. doi: 10.31788/RJC.2022.1536230.
- Li, Na, J.G., Zhidong C., Hui D., Xin Z., Shujaat A., Wenjun L., Hualei Z., and Changyan S. 2019. "Aqueous Leaching of Lithium from Simulated Pyrometallurgical Slag by Sodium Sulfate Roasting." *RSC Advances* 9(41):23908–15. doi: 10.1039/c9ra03754c.
- Li, Z., Dagang L., and X. G. 2020. "Jo Ur Na l P Of." *J. Build. Eng.* 102101. doi: 10.1016/j.jobee.2020.102101.
- Maierov, V. G., A. I. Nikolaev, V. K. Kopkov, and I. P. Elizarova. 2011. "On Alkaline Opening of Columbite and Tantalite." 84(10):1694–97. doi: 10.1134/S107042721110003X.
- Mantz, Jeffrey W. 2008. "Improvisational Economies: Coltan Production in the Eastern Congo." *Sociol. Anthropol.* 16(1):34–50. doi: 10.1111/j.1469-8676.2008.00035.x.
- Meidanchi, A., and Azadeh J. 2019. "Synthesis and Characterization of High Purity Ta₂O₅ Nanoparticles by Laser Ablation and Its Antibacterial Properties." *Opt. Laser Technol.* 111(May 2018):89–94. doi: 10.1016/j.optlastec.2018.09.039.
- Menczel, B., Alexander A., and Eli K. 2004. "The Molar Enthalpies of Solution and Solubilities of Ammonium, Sodium and Potassium Oxalates in Water." *J. Chem. Thermodyn.* 36(1):41–44. doi: 10.1016/j.jct.2003.09.012.
- Micheau, C., Manuel L., Guilhem A., Micheline D., Raphael T., Stéphanie M., Sophie L., and Stéphane P. 2019. "Recovery of Tantalum from Synthetic Sulfuric Leach Solutions by Solvent Extraction with Phosphonate Functionalized Ionic Liquids." *Hydrometallurgy* 189:1–15. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105107.
- Mirji, K.V., Sheela, and N. Saibaba. 2016. "Technological Challenges in Extractive Metallurgy and Refining of Nb, Ta and Preparation of Their Compounds & Alloys." *Mater. Today Proc.* 3(9):3151–61. doi: 10.1016/j.matpr.2016.09.032.
- Moon, Seung Je, In Bo Shim, and Chul Sung Kim. 2006. "Crystallographic and Magnetic Properties of KFeO₂." *IEEE Trans. Magn.* 42(10):2879–81. doi:

10.1109/TMAG.2006.880275.

Mukasa, A. N., and J. K. Buraye. 2009. "La Filière Stannifère Artisanale Au Sud-Kivu : Cas Du Coltan Et De La Cassitérite." *Afr. Grands Lacs Annuar.* 2:215–44.

Nave, M.I., and Konstantin G. K. 2017. "Complexity of Products of Tungsten Corrosion: Comparison of the 3D Pourbaix Diagrams with the Experimental Data." *Metallurgical and Materials Transactions A: Phys. Metall. Mater. Sci.* 48(3):1414–24. doi: 10.1007/s11661-016-3888-6.

Nete, M. 2013. "Separation and Purification of Niobium and Tantalum from Synthetic and Natural Compounds." *University of the Free State (May)*:1–247.

Nete, M., W. Purcell, and J. T. Nel. 2017. "Non-Fluoride Dissolution of Tantalum and Niobium Oxides and Their Separation Using Ion Exchange." *Hydrometallurgy* 173:192–98. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.08.018.

Nete, M.. 2009. "Dissolution and Analytical Characterization of Tantalite Ore, Niobium Metal and Other Niobium Compounds."

Nguyen, T.H., and Man S.L. 2019. "A Review on the Separation of Niobium and Tantalum by Solvent Extraction." *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 40(4):265–77. doi: 10.1080/08827508.2018.1526794.

Nikishina, E. E., D. V Drobot, and E. N. Lebedeva. 2014. "Niobium and Tantalum : State of the World Market , Application Fields , and Sources of Raw Materials . Part 2 1." (May). doi: 10.3103/S1067821214020126.

Nikolaev, A. I., V. G. Maiorov, V. K. Kopkov, O. A. Zalkind, and G. I. Kadyrova. 2012. "Preparation of Concentrated Alkali Solutions of Niobium." 46(5):563–66. doi: 10.1134/S0040579512050065.

Ogi, T., Hayat H., Takahiko M., Aditya F.A., and Kikuo O. 2018. "Simple, Rapid, and Environmentally Friendly Method for Selectively Recovering Tantalum by Guanidine-Assisted Precipitation." *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6(8):9585–90. doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02440.

Ohya, Y. 2015. "Synthesis of Layered Tantalate Nanocrystals by Aqueous Process at Room."

Cryst. Eng. Comm. doi: 10.1039/C2CE25531F.

- Patel, A.M., Jens K. N., Kristin A. P., and Joseph H. Montoya. 2019. "Efficient Pourbaix Diagrams of Many-Element Compounds." *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21(45):25323–27. doi: 10.1039/c9cp04799a.
- Pauline, A., Moreau B., Moreau P., Gourcerol B., Duhamel-achin I., and Delchini S. 2020. "Technical Note and Methodology Guide for Sampling and Sample Preparation." (815748).
- Pickhard, F., and H. Hartl. 1997. "The Crystal Structures of $K_8Ta_6O_{19} \cdot 16 H_2O$ and $K_7NaTa_6O_{19} \cdot 14 H_2O$." *Z. Anorg. Allg. Chem.* 623(8):1311–16. doi: 10.1002/zaac.19976230823.
- Alfonso P., Josep O., Maite G., Oriol T., Daniel C., Eduard G., Hernán A., and David P. 2016. "Mineralogical Characterisation of Tantalum Ores for the Optimization of Their Processing." *Int. J. Min. Mater. Metall. Eng.*
- Rania ,T., Nestrine, A. 2022. "Optimisation Des Paramètres d'excitation et Des Mesures de La Technique de La Fluorescence Aux Rayons X a Dispersion de l'énergie(ED-XRF) Pour Le Dosage Des Éléments Majeurs, Mineurs Dans Les Échantillons Du Sol." Université Saad Dahleb Blida1.
- Rodrigues, Liana Alvares, and Maria Lúcia Caetano Pinto da Silva. 2010. "Synthesis of $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ Nanoparticles by Water-in-Oil Microemulsion." *J. Non-Cryst. Solids* 356(3):125–28. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.002.
- Rouessac, F., and Annick R. 2004. *Analyse Chimique: Méthodes et Techniques Instrumentales Modernes*. 6eme Dunold.
- S. Ayanda, O., and Folahan A. Adekola. 2012. "Leaching of a Nigerian Columbite in Hydrochloric Acid: Dissolution Kinetics." *Int. J. Metall. Eng.* 1(3):35–39. doi: 10.5923/j.ijmee.20120103.01.
- Sabrina, B. 2015. "Les Rayons X Comme Outil de La Recherche Scientifique." niversité Mohamed El Bachir Elibrahimi – Bordj Bou Arreridj.
- Shen, Leitong, Xiaobin Li, and Pekka Taskinen. 2018. "Thermodynamics of Tungsten Ores Decomposition Process Options." 2441–53. doi: 10.1007/978-3-319-95022-8_206.
- Shikika; A.; Zabene, F.; Muvundja, F.; Mugumaoderha, M.C.; Colaux, J.L; Aatach, M.;

- Gaydardzhiev, St. 2021. "Extraction of Ta and Nb from a Coltan Bearing Ore by Means of Ammonium Bifluoride Fluorination and Sulfuric Acid Leaching." *Minerals* 11:1–17. doi: <https://doi.org/10.3390/min11121392>.
- Shikika, A., F. A. Muvundja, M. C. Mugumaoderha, and M. Aâtach St Gaydardzhiev. 2024. "Separation and Purification of Ta and Nb from Ammonium Bifluoride Leachates Using Methyl Isobutyl Ketone , 2 - Octanol , and Aliquat ® 336." *Journal of Sustainable Metallurgy* (0123456789). doi: 10.1007/s40831-024-00880-9.
- Shikika, A. 2023. "Extraction , Purification et Séparation Du Tantale et Du Niobium Contenus Dans Le Coltan Du Kivu (RDC)."Université de Liège.
- Shikika, A., F. Muvundja, M. C. Mugumaoderha, and St Gaydardzhiev. 2021. "Extraction of Nb and Ta from a Coltan Ore from South Kivu in the DRC by Alkaline Roasting – Thermodynamic and Kinetic Aspects." *Miner. Eng.* 163(March 2021):1–11. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106751>.
- Shikika, A., M. Sethurajan, F. Muvundja, M. C. Mugumaoderha, and St. Gaydardzhiev. 2020. "A Review on Extractive Metallurgy of Tantalum and Niobium." *Hydrometallurgy* 198(May):1–13. doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105496.
- Shikika, A., F. Zabene, F. A. Muvundja, M. C. Mugumaoderha, M. Aatach, and St Gaydardzhiev. 2022. "Efficient Extraction of Ta and Nb from a Coltan Ore Through Alkaline Roasting, Water Leaching, Precipitation, and Oxalic Acid Leaching." *J. Sustain. Metall.* 8(4):1932–47. doi: 10.1007/s40831-022-00621-w.
- Singh, A.K., Lan Z., Aniketa S., Santosh K. S., Joseph H. M., Donald W., John M. G., and Kristin A. P. 2017. "Electrochemical Stability of Metastable Materials." *Chem. Mater.* 29(23):10159–67. doi: 10.1021/acs.chemmater.7b03980.
- Smith, William R. 1996. "HSC Chemistry for Windows, 2.0." *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* 36(1):151–52. doi: 10.1021/ci9503570.
- Sumedha, H. N., M. Shashank, Fahad A. Alharthi, Mysore Sridhar Santosh, B. M. Praveen, and G. Nagaraju. 2021. "Synthesis of Novel Pseudo-Capacitive Perovskite Nanostructured Flowerlike KTaO₃ for Lithium Ion Storage." *Int. J. Hydrog. Energy* 46(55):28214–20. doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.045.

- Tack, L., M. T. D. Wingate, B. De Waele, J. Meert, E. Belousova, B. Griffin, A. Tahon, and M. Fernandez-Alonso. 2010. "The 1375 Ma 'Kibaran Event' in Central Africa: Prominent Emplacement of Bimodal Magmatism under Extensional Regime." *Precambrian Res.* 180(1–2):63–84. doi: 10.1016/j.precamres.2010.02.022.
- Teggen, Linda G. 2019. "Material Identification Using Multiple X-Ray Absorptiometry."
- Thirion-merle, Valérie V, Valérie. Spectrométrie, De X. Circulation, and Valérie Thirion-merle. 2016. "Spectrométrie de Fluorescence X To Cite This Version : HAL Id : Hal-01393984 Spectrométrie de Fluorescence X."
- TIC.2019. "Tantalum-Niobium International Study Center, Bulletin Review 2018/2019." *SubStance* 1–24.
- Toufik, B. 2021. "Caractérisation et Traitement Du Minerai Barytique d'Aïn Mimoun Pour l'obtention d'un Concentre de Haute Qualité." Larbi Tebessi University - Tebessa.
- Wang, Wankun, Fuchun Wang, and Fanghai Lu. 2018. "Microwave Alkaline Roasting-Water Dissolving Process for Germanium Extraction from Zinc Oxide Dust and Its Analysis by Response Surface Methodology (RSM)." 203.
- Wang, Xiao Hui, Shi Li Zheng, Hong Bin Xu, and Yi Zhang. 2010. "Dissolution Behaviors of Ta₂O₅, Nb₂O₅ and Their Mixture in KOH and H₂O System." *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Edition)* 20(10):2006–11. doi: 10.1016/S1003-6326(09)60409-X.
- Wang, Xiaohui, Shili Zheng, Hongbin Xu, and Yi Zhang. 2009. "Leaching of Niobium and Tantalum from a Low-Grade Ore Using a KOH Roast-Water Leach System." *Hydrometallurgy* 98(3–4):219–23. doi: 10.1016/j.hydromet.2009.05.002.
- Warzée, Nathalie. 2015. *Chimie Générale Exercices et Méthodes*. Dunold.
- Weifan C., Ming L., Yue L., Yucui L., Lixing Y., and Jianming H. 2014. "Synthesis of Luminescent SnO₂:Eu³⁺ Nanorods via a Salt-Assisted Solution Combustion Process." *J. Nanosci. Nanotechnol.*
- Wen, Shuming, Yongchao Miao, Yanyu Tang, Zhengyong Song, and Qicheng Feng. 2025. "Theoretical and Experimental Study on High-Entropy Flotation of Micro-Fine Cassiterite." *Int. J. Min. Sci. Technol.* 35(1):19–39. doi: 10.1016/j.ijmst.2024.12.012.

- Yang, E.J, Sha Z., Hong Y.M., Cheng L.Y., Cheng C., and Yan F.W. 2022. "Analysis of the Mineral Compositions of Lateritic Clay in Guangxi and Their Influence." *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022. doi: 10.1155/2022/4068773.
- Yango, Wabenga. 2015. "Munich Personal RePEc Archive Mining , Debt and Poverty in DR Congo Exploitation Mini ` Ere , Dette et Pauvret `." (65187).
- Zagalskaya, A., Payal C., and Vitaly A. 2023. "Corrosion of Electrochemical Energy Materials: Stability Analyses Beyond Pourbaix Diagrams." *J. Phys. Chem. C* 127(30):14587–98. doi: 10.1021/acs.jpcc.3c01727.
- Zeyneb,M., S. 2020. "Séparation Des Ions de Lanthane(III) Par La Technique de Point de Trouble. Optimisation Expérimentale et Statistique." Université abou-bekr belkaid – Tlemcen.
- Zhu, Z., and Chu Y.C. 2011. "Solvent Extraction Technology for the Separation and Purification of Niobium and Tantalum: A Review." *Hydrometallurgy* 107(1–2):1–12. doi: 10.1016/j.hydromet.2010.12.015.

ANNEXES

Annexe 1 : Illustration des différents équipements et appareils utilisés dans les expériences au laboratoire.



Figure 1 : (a) Prélèvement des coordonnées géographiques sur site avec GPS de marque GARMIN et (b) mesure de la dose effective avec un compteur Geiger-Müller de marque RQDEX



Figure 2 : (a) Image de la balance analytique GH-202, (b) Broyeur RM200.

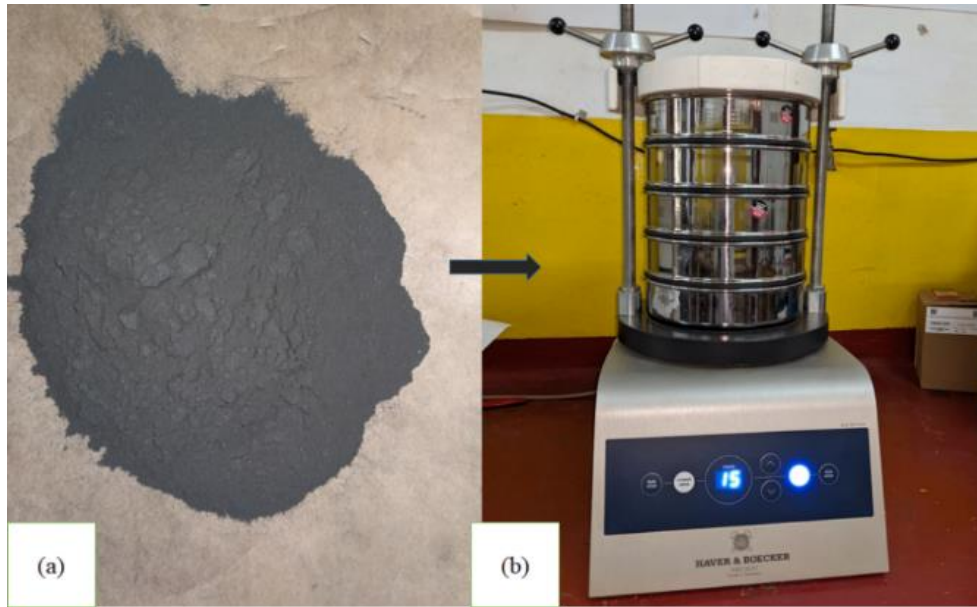


Figure 3 : (a) Poudre minéral après broyage, (b) Tamiseuse HAVER.



Figure 4 : (a) Photographie du spectrophotomètre XRF de l'OCC /Bukavu, (b) Appareil DRX de la faculté des sciences, Université de Namur.

Annexe 2 : Analyse statistique des rendements d'extraction du tantale et du niobium obtenus expérimentalement au laboratoire.

Tableau 1: Contribution des différentes interactions sur le modèle d'extraction de tantale.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	Valeur F	Valeur p
Model	14	6488,75	463,48	7,17	0,001
Linear	4	4809,39	1202,35	18,61	0,000
Témpérature	1	355,29	355,29	5,50	0,037
Granulométrie	1	72,43	72,43	1,12	0,311
Temps	1	108,58	108,58	1,68	0,219
Ratio	1	4273,09	4273,09	66,13	0,000
Square	4	915,33	228,83	3,54	0,040
Témpérature* Température	1	61,88	61,88	0,96	0,347
Granulométrie* Granulométrie	1	21,62	21,62	0,33	0,574
Temps*Temps	1	220,86	220,86	3,42	0,089
Ratio*Ratio	1	350,58	350,58	5,43	0,038
2-Way Interaction	6	764,02	127,34	1,97	0,149
Témpérature*Granulométrie	1	215,08	215,08	3,33	0,093
Témpérature*Temps	1	138,17	138,17	2,14	0,169
Témpérature*Ratio	1	127,83	127,83	1,98	0,185
Granulométrie*Temps	1	4,92	4,92	0,08	0,787
Granulométrie*Ratio	1	23,48	23,48	0,36	0,558
Temps*Ratio	1	254,53	254,53	3,94	0,071
Error	12	775,45	64,62		
Lack-of-Fit	10	567,85	56,78	0,55	0,789
Pure Error	2	207,60	103,80		
Total	26	7264,19			

Tableau 2 : Contribution des différentes interactions sur le modèle d'extraction de niobium.

Source	DF	Adj SS	Adj MS	Valeur F	Valeur p
Model	14	15013,6	1072,4	33,68	0,000
Linear	4	12823,3	3205,8	100,67	0,000
T�mperature	1	855,7	855,7	26,87	0,000
Granulom�trie	1	51,5	51,5	1,62	0,228
Temps	1	165,4	165,4	5,19	0,042
Ratio	1	11750,8	11750,8	368,99	0,000
Square	4	1751,7	437,9	13,75	0,000
T�mperature* T�mperature	1	27,6	27,6	0,87	0,370
Granulom�trie* Granumom�trie	1	1,8	1,8	0,06	0,817
Temps*Temps	1	84,2	84,2	2,64	0,130
Ratio*Ratio	1	1564,2	1564,2	49,12	0,000
2-Way Interaction	6	438,6	73,1	2,30	0,104
T�mperature*Granulom�trie	1	85,5	85,5	2,69	0,127
T�mperature*Temps	1	108,2	108,2	3,40	0,090
T�mperature*Ratio	1	96,0	96,0	3,02	0,108
Granulom�trie*Temps	1	0,4	0,4	0,01	0,914
Granulom�trie*Ratio	1	68,7	68,7	2,16	0,168
Temps*Ratio	1	79,7	79,7	2,50	0,140
Error	12	382,1	31,8		
Lack-of-Fit	10	220,2	22,0	0,27	0,936
Pure Error	2	161,9	81,0		
Total	26	15395,8			

Tableau 3: Coefficients de détermination et écart-type des modèles de dissolution de Ta et Nb.

%Ta				%Nb			
S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)	S	R-sq	R-sq(adj)	R-sq(pred)
8,03868	89,33%	76,87%	48,54%	5,64319	97,52%	94,62%	89,39%

Tableau 4: Effets des différents paramètres sur le rendement d'extraction de Ta et Nb.

Paramètres	%Ta				%Nb			
	Effet	Erreur standard	Erreur t	Valeur p	Effet	Erreur standard	Erreur t	Valeur p
Constante		4,64	2,58	0,024		3,26	15,81	0
Température	10,88	2,32	2,34	0,037	16,89	1,63	5,18	0
Granulométrie	4,91	2,32	1,06	0,311	4,14	1,63	1,27	0,228
Temps	6,02	2,32	1,3	0,219	7,42	1,63	2,28	0,042
Ratio	37,74	2,32	8,13	0	62,59	1,63	19,21	0
Température* Température	6,81	3,48	0,98	0,347	-4,55	2,44	-0,93	0,37
Granulométrie* Granulométrie	4,03	3,48	0,58	0,574	-1,16	2,44	-0,24	0,817
Temps*Temps	- 12,87	3,48	- 1,85	0,089	-7,95	2,44	-1,63	0,13
Ratio*Ratio	16,22	3,48	2,33	0,038	- 34,25	2,44	-7,01	0
Température*Granulométrie	14,67	4,02	1,82	0,093	9,25	2,82	1,64	0,127
Température*Temps	- 11,75	4,02	- 1,46	0,169	-10,4	2,82	-1,84	0,09
Température*Ratio	11,31	4,02	1,41	0,185	9,8	2,82	1,74	0,108
Granulométrie*Temps	-2,22	4,02	- 0,28	0,787	-0,62	2,82	-0,11	0,914
Granulométrie*Ratio	4,85	4,02	0,6	0,558	8,29	2,82	1,47	0,168
Temps*Ratio	15,95	4,02	1,98	0,071	8,93	2,82	1,58	0,14