

République Algérienne Démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie



Département de Génie des Procédés



Mémoire de Fin d'étude

Présenté par :

ALIOUI A /Karim

MAHFI Rabah

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Génie de l'environnement

Thème :

*Synthèse du bromure de néodyme (III)
et modélisation par la méthode des
plans d'expériences*

Soutenu le : 29 / 06 / 2015

Devant le jury composé de :

HAMACHI	Mourad	Président
HAROUNE	Salima	Examinatrice
BERKANI	Madjid	Encadreur
ZAMOUCHE	Abdelmalek	Co-encadreur

Promotion 2014-2015

Remerciements

Louange tout d'abord à Allah qui nous a donné la force pour terminer ce modeste travail.

Toutes nos infinies gratitudees à notre promoteur, Monsieur BERKANI.M pour son encadrement et ses aides précieuses.

Ainsi que notre Co-promoteur Monsieur ZAMOUCHE.A.

Nous remercions aussi les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'accepter le jugement de notre travail.

Notre sincère reconnaissance à nos enseignants du département de Génie des Procédés. Et en particulier les enseignants de Génie de l'environnement

Nos remerciements s'adressent aussi, au Directeur du Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et Catalyse

Mr SOUALAH.A et L'ingénieur de laboratoire Mr BOUHALI.M qui nous ont accueilli et guidé au Laboratoire de thermodynamique.

Qu'ils trouvent ici l'expression de nos profondes gratitudees et respects.



■ Dédicaces ■

Au nom d'Allah le tout puissant je dédie ce modeste travail

*A mes très chers parents, qui m'ont soutenu tout au long de mes études,
qu'Allah les protège et leurs procure bonheur, santé et longue vie.*

A mon cher frère et mes chères sœurs

Et à toute la famille

A tous mes amis

A mon cher collègue avec lequel j'ai fait ce modeste travail

A notre promoteur et Co-promoteur

*A toute la promotion du génie des procédés en général et la promotion de
génie de l'environnement en particulier*

En fin à toute personne qui m'est chère au cœur et qui m'a aidé de près ou de loin

A. Karim

■ Dédicaces ■

Au nom d'Allah le tout puissant je dédie ce modeste travail

*A mes parents Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de
l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure
bonne santé et longue vie.*

A mon cher collègue avec lequel j'ai fait ce modeste travail.

A notre promoteur et Co-promoteur

*Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence dans ce jour, à
tous mon frère et mes sœurs, mon neveu AIMED, je dédie ce
travail dont le grand plaisir leurs revient en premier lieu pour
leurs conseils, aides, et encouragements.*

*Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient
toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagnaient durant mon
chemin d'études supérieures, mes aimables amies, collègues d'étude.*

*A toute la promotion du génie des procédés en général et la
promotion de génie de l'environnement en particulier*

*En fin à toute personne qui m'est chère au cœur et qui m'a aidé de près
ou de loin*

MAHFI Rabah

SOMMAIRE

Introduction	1
--------------------	---

CHAPITRE I

Etude bibliographique

PARTIE 1 :

Généralités sur les lanthanides

1.1. Définition :.....	3
1.2. Terres rares légères et terres rares lourdes :.....	3
1.3. Propriétés des lanthanides :.....	4
1.3.1 Configuration électronique.....	5
1.3.2. Rayons ioniques.....	5
1.3.3. Degrés d'oxydation.....	5
1.3.4. Conductivité électrique.....	6
1.3.5. Magnétisme.....	6
1.3.6. Luminescence.....	7
1.3.7. Densité.....	7
1.4. Types de gisements :.....	8
1.4.1. Gisements associés aux carbonatites.....	8
1.4.2. Gisements associés aux complexes intrusifs peralcalins.....	8
1.4.3. Gisements associés aux formations de fer (type fer-oxydes).....	9
1.4.4. Gisements associés à des dépôts alluviaux (placers).....	9
1.4.5. Gisements associés à des veines métasomatiques.....	9
1.4.6. Gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins.....	10
1.4.7. Principaux minerais.....	11

SOMMAIRE

1.5. Quelques chiffres :	12
1.5.1. Réserves en éléments terres rares	12
1.5.2. Production et disponibilité des terres rares	13
1.6. Extraction des lanthanides : Procédés industriels	15
1.6.1. Traitement de la monazite (procédé Rhône-Poulenc)	15
1.6.2. Traitement de la bastnaésite	17
1.6.2.1. Procédé Molycorp	17
1.6.2.2. Procédés chinois	19
1.7. Fabrication des métaux de terres rares :	19
1.7.1. Électrolyse des sels fondus	20
1.7.2. Réduction métallothermique	20
1.8. Domaines d'application des lanthanides	21
1.8.1. Applications liées aux propriétés optiques	21
1.8.2. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales	23
1.8.3. Applications liées aux propriétés magnétiques	24
1.8.4. Applications liées aux propriétés électriques et nucléaire	26

PARTIE 2 :

Les halogénures de lanthanides :

2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides	27
2.2. Application des halogénures de lanthanides	27
2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides	29

PARTIE 3 :

Etude environnementale :

3.1. Risques environnementaux liés à l'exploitation de terres rares.....	30
3.2. Constat général.....	30
3.3. Impacts environnementaux des différentes étapes de production.....	31
3.3.1 Résidus de flottation.....	34
3.3.2 Déchets radioactifs.....	35
3.4.1. Biodisponibilité et bioaccumulation.....	36
3.4.2. Écotoxicité.....	37

PARTIE 4 :

Théorie sur les plans d'expériences :

4.1. Présentation des plans d'expériences.....	38
4.2. Formules de codage.....	39
4.3. Modélisation par les plans d'expériences.....	40
4.4. Calcul des coefficients de l'équation de régression.....	42
1.4.1. La matrice de calcul.....	42
4.4.2. Analyse statique.....	44
4.4.2.1. Vérification de la signification des coefficients.....	44
4.4.2.2. Validation du modèle.....	46
4.4.2.3. Coefficient de détermination.....	48
4.4.2.4. Analyse des résidus.	48

CHAPITRE II

Matériels et méthodes expérimentales

1. Le dispositif expérimental.....	49
2. Synthèse de tribromure de néodyme par voie sèche.....	51
2.1. Les paramètres étudiés.....	51
2.2. Les réactifs utilisés.....	51

SOMMAIRE

2.3. Démarche expérimentale.....	53
3. Analyse chimique par complexation des ions néodyme.....	53
3.1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique.....	54
3.2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométrique.....	55
3.3. Méthode de dosage des ions néodyme.....	56
4. Technique de caractérisation des réactifs par (ATG – ATD).....	58
5. Principe de l'analyse chimique par complexation.....	58
6. Grandeurs thermodynamiques.....	59

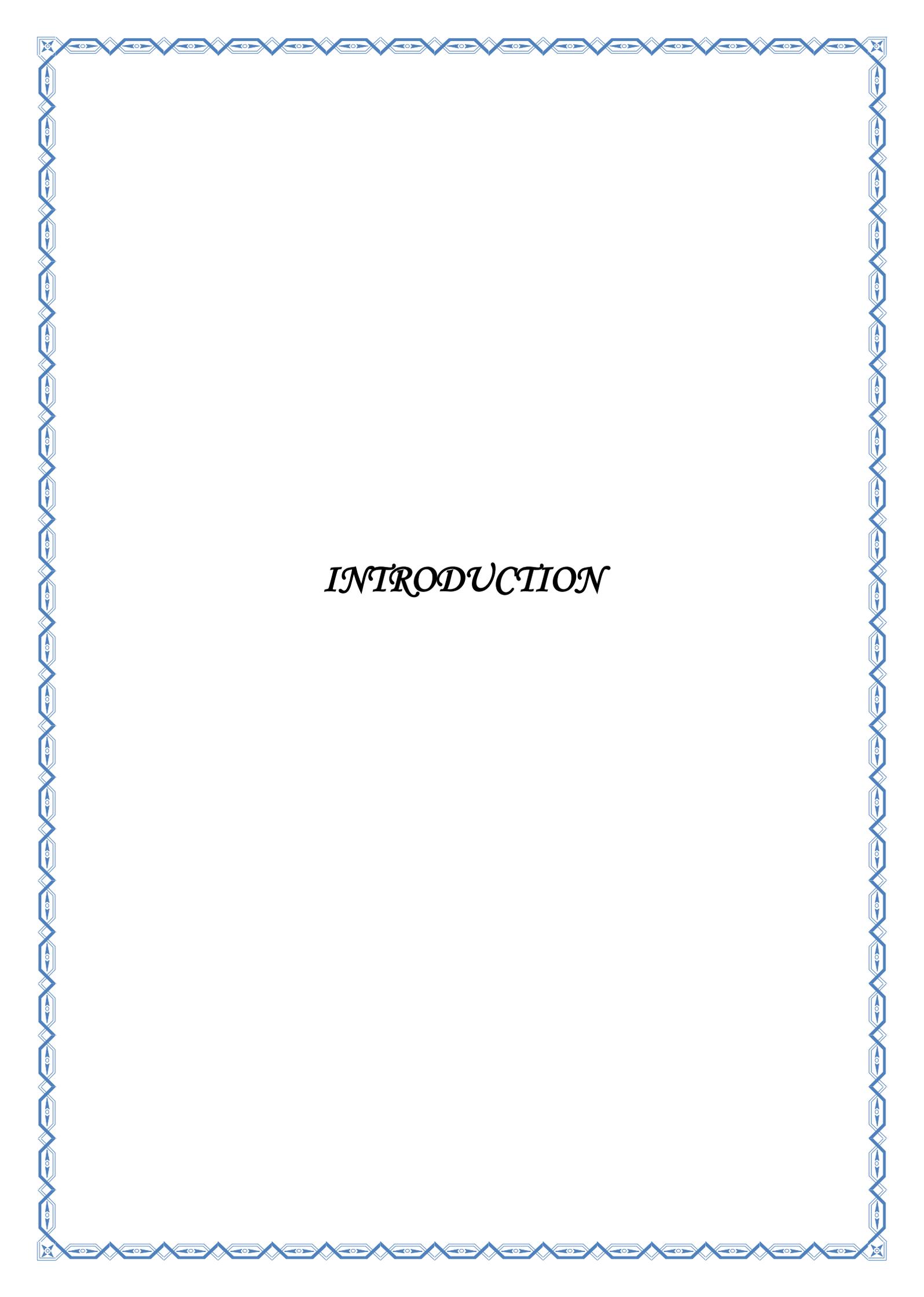
CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et modélisation

1. Résultats expérimentaux.....	60
1.1. Etude thermodynamique de la synthèse bromure de néodyme (III).....	60
1.2. Caractérisation des réactifs.....	67
1.2.1. Analyse thermique du bromure d'ammonium NH_4Br	67
1.2.2. Analyse thermique de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3	68
1.3. Détermination des conditions optimales de synthèse du tribromure NdBr_3	69
1.3.1. Influence du temps de contact.....	69
1.3.2. Influence de la stœchiométrie.....	70
1.3.3. Influence de la température.....	71
2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....	73
2. 1. Plan factoriel complet et rendement de la réaction	73
2. 2. Analyse statistique de l'équation de régression	76
2.2.1. Vérification de la signification des coefficients.....	76
2.2.2. Validation du modèle	77
2.2.3. Coefficient de détermination	78
2.2.4. Analyse des résidus.....	79
2. 2. 5. Test graphique.....	80

SOMMAIRE

Conclusion.....	81
Références bibliographiques.....	83
Les annexes.....	88
Liste des tableaux.....	90
Liste des figures.....	91
Liste des abréviations	93



INTRODUCTION

Introduction

La dénomination "Terres Rares" est évidemment des plus intrigantes. Les métaux de ces terres rares ne sont pas si rares mais c'est plutôt leur métallurgie ou leur extraction métallurgique qui a fait que ces métaux sont qualifiés de métaux de terres rares. La présence des terres rares dans l'écorce terrestre est relativement importante paradoxalement. Compte-tenu de leur utilité, la gestion et la production des terres rares suite à leur monopolisation par la Chine fait couler beaucoup d'encre dans le domaine de la sphère stratégique et économique. Des industriels occidentaux ont commis l'erreur d'abandonner cette métallurgie que les chinois ont pris soin d'acquérir, de maintenir et de développer. Comme pour tous métaux stratégiques, les puissances industrielles et économiques comme les Etats-Unis s'inquiètent de ne plus avoir la main mise sur ces métaux et sur leur métallurgie les rendant ainsi dépendants pour leur propre développement, leur sécurité industrielle, militaire et économique. La crise du cobalt de 1977 n'a pas secoué la terre, la crise des terres rares en 2012 l'a fait. Ces terres rares ne seraient-elles pas devenues la nouvelle arme de guerre chinoise ? [1].

Les halogénures de terres rares (ou lanthanides) jouent un rôle très important dans bon nombre de procédés technologiques telles que la production de métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) ainsi que d'alliages à base de terres rares [2], le traitement de déchets nucléaire, le recyclage de combustible usé [3], ainsi que pour l'éclairage des lampes halogènes à haute pression [4]. En raison de leur ferromagnétisme, ils permettent de produire des aimants permanents aux propriétés relativement intéressantes : excellentes performances pour un poids et un encombrement faible (SmCo_5 , Nd-Fe-B).

Le spectre étendu des applications technologiques de ces composés nécessite la connaissance fondamentale de leurs propriétés physico-chimiques et thermodynamiques. Le degré de pureté des halogénures de lanthanides est primordial pour une étude thermodynamique et physico-chimique. Ces sels hygroscopiques disponibles dans le commerce contiennent un peu d'eau et ne peuvent donc être utilisés pour cette étude. La synthèse de ces sels est donc l'étape préalable à franchir [5].

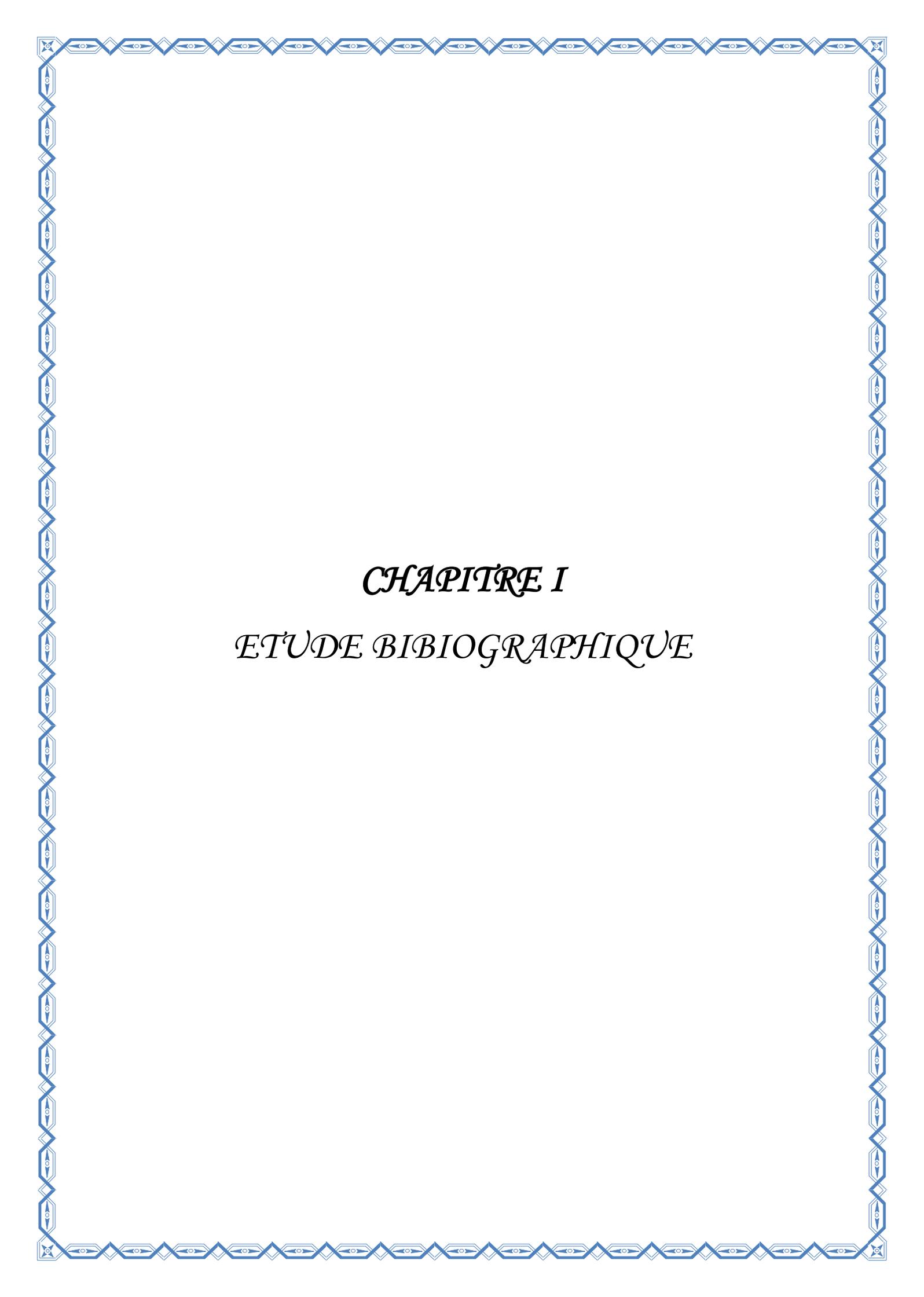
Les paramètres de synthèse des halogénures de lanthanide (température, temps de contact, composition chimique,...) restent donc à déterminer selon la nature du lanthanide.

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le tribromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 par voie sèche (sous gaz inerte) en présence du bromure d'ammonium NH_4Br . L'influence des différents paramètres de synthèse (temps de contact, composition chimique et température) sur le rendement de la réaction a été étudiée. Les résultats expérimentaux ont été exploités par la méthode des plans d'expériences. Un plan factoriel complet à deux niveaux et à 3 facteurs (2^3) a été utilisé pour évaluer l'effet de ces trois facteurs sur le rendement de la réaction.

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* est une étude bibliographique concernant les lanthanides, les halogénures de lanthanides, l'étude environnementale et des notions de base sur les plans d'expériences.
- Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
- Le *troisième* chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et leur modélisation par la méthode des plans d'expériences.

Enfin, nous terminons par une conclusion, résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives pour la poursuite de ce travail.



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : Généralités sur les lanthanides

1. 1. Définition

Les terres rares ont d'abord été découvertes au XVIII^{ème} siècle, en Suède, en terrain granitique. En France, Louis-Nicolas Vauquelin s'y était intéressé dans le Limousin. Il a fallu les identifier, les chimistes ne sachant pas combien il y en avait. La théorie quantique a permis de répondre à cette question.

Il en résulte qu'il y a dans la classification périodique dix-sept éléments qui sont appelés terres rares. Il s'agit du scandium, de l'yttrium, du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme, du prométhium, du samarium, de l'euporium, du gadolinium, du terbium, du dysprosium, de l'holmium, de l'erbium, du thulium, de l'ytterbium et du lutétium.

Leur nom est lié à l'île suédoise d'Ytterby, qui a permis de nommer l'yttrium, le terbium, l'erbium et l'ytterbium.

Globalement, les terres rares représentent une famille très homogène et ont des propriétés communes. Certaines sont néanmoins spécifiques. Il convient de distinguer ainsi les terres rares légères et les terres rares lourdes.

Les terres rares sont contenues dans des minerais. Elles doivent donc être séparées, ce qui pose de nombreuses difficultés [2, 6].

1. 2. Terres rares légères et terres rares lourdes

Dans la classification périodique de Mendeleiev, les terres rares légères sont les lanthanides avant l'euporium. La plus abondante est le cérium (il y en a presque autant que du cuivre). Les terres rares lourdes sont les moins abondantes ; leurs gisements sont plus petits et plus rares. Leur prix est donc plus élevé.

Cette distinction est considérée comme fondamentale, même si l'on trouve toujours des terres rares lourdes dans les gisements de terres rares légères et réciproquement [2].

1. 3. Propriétés des lanthanides

Les terres rares sont constituées du groupe des lanthanides (éléments 57 à 71), auxquels on ajoute habituellement l'yttrium et le scandium. Elles forment une famille très homogène de dix-sept éléments aux propriétés chimiques extrêmement voisines (tableau 1).

Symbole	Dénomination	Numéro atomique	Masse atomique
Sc	Scandium	21	44,96
Y	Yttrium	39	88,91
La	Lanthane	57	138,91
Ce	Cerium	58	140,12
Pr	Praséodyme	59	140,91
Nd	Néodyme	60	144,24
Pm ^(*)	Prométhium	61	(145 ±)
Sm	Samarium	62	150,35
Eu	Europium	63	151,96
Gd	Gadolinium	64	157,25
Tb	Terbium	65	158,92
Dy	Dysprosium	66	162,50
Ho	Holmium	67	164,93
Er	Erbium	68	167,26
Tm	Thulium	69	168,93
Yb	Ytterbiu	70	173,04
Lu	Lutétium	71	174,97

^(*) Cet élément, radioactif, n'existe pas à l'état naturel.

Tableau 1 – Les éléments des terres rares

On distingue les terres cériques (La, Ce, Pr et Nd) des terres yttriques (du Sm au Lu plus l'yttrium) [7].

1. 3. 1. Configuration électronique

Elle est essentiellement caractérisée par la présence de sous-couches insaturées 5 d¹ et 4 f et d'une sous-couche saturée 6 s². A partir du xénon, gaz rare qui précède les lanthanides, la configuration électronique s'écrit : [Xe] 6 s² 5 d¹ 4 f⁰⁻¹⁴

et, à partir du lanthane jusqu'au lutétium, les éléments suivants proviennent du remplissage de la sous-couche 4 f par quatorze électrons successifs. Ils sont donc classés dans la même case de la classification périodique des éléments.

L'existence de la sous-couche 4f non saturée confère aux lanthanides des propriétés magnétiques et optiques remarquables : moments magnétiques très élevés, en particulier pour Tb, Dy, Ho, Er, spectres d'absorption et d'émission à bandes fines, etc.

Ces propriétés sont à l'origine de nombreuses applications, en particulier en électronique (luminescence, magnétisme) [8].

1. 3. 2. Rayons ioniques

Les ions terres rares trivalents possèdent des rayons ioniques relativement différents avec une variation de 1,5 % d'une terre rare à la suivante : le rayon ionique va en décroissant dans le sens des numéros atomiques croissants du lanthane au lutétium (contraction lanthanidique).

Les structures électroniques de l'yttrium ([Kr] 4 d¹ 5s²) et du scandium ([Ar] 3 d¹ 4 s²) ainsi que leurs rayons ioniques, leur confèrent des propriétés chimiques voisines de celles des terres rares qu'ils accompagnent d'ailleurs dans tous les minerais. C'est pourquoi on inclut ces deux éléments (Y et Sc) dans la famille des terres rares [7].

1. 3. 3. Degrés d'oxydation

Le degré d'oxydation +III prédomine pour toute la série des lanthanides. En effet, les électrons 4 f des lanthanides étant des électrons de cœur, l'état d'oxydation le plus stable +III est homogène allant de La à Lu et résulte de la perte des électrons 6 s et 5 d. Certains lanthanides présentent des états d'oxydation autres que +III à savoir +II (notamment Eu) et +IV (notamment Ce). Ainsi La (III) et Ce (IV) ont la structure électronique du gaz rare précédant, Xe : leur degré d'oxydation maximal correspond au numéro de la colonne de la classification périodique où ils sont (tableau 2).

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

Les lanthanides plus lourds que Ce s'oxydent difficilement au degré d'oxydation +IV. Ceci s'explique par le fait que les orbitales f sont relativement internes : il est difficile d'enlever des électrons f.

Numéro atomique	Nom	Symbole	Configuration électronique Lu	Configuration électronique Lu ³⁺	Etat d'oxydation
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰	3
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹	3-4
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²	3-4
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³	2-3-4
61	Prométhéum	Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴	2-3
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵	2-3
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶	2-3
64	Gadolinium	Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷	3
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸	3-4
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹	2-3-4
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰	2-3
68	Erbium	Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹	3
69	Thulium	Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²	2-3
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³	2-3
71	Lutécium	Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴	3

Tableau 2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents, ainsi que leurs états d'oxydations [9].

1. 3. 4. Conductivité électrique

Les lanthanides, sauf l'ytterbium, ont une faible conductivité électrique (résistivité assez élevée pour les métaux), en comparaison du baryum, alcalino-terreux de la 6^{ème} ligne, (34 μΩ.cm), du hafnium, élément du bloc d le plus proche des lanthanides (35μΩ.cm), [10].

1. 3. 5. Magnétisme

Les ions lanthanides possèdent des propriétés magnétiques tout à fait remarquables qui tiennent à leur structure électronique. Le complexe [Gd(III) (EDTA) (H₂O)₃]⁻ est utilisé en imagerie médicale pour modifier les déplacements chimique des atomes d'hydrogène des molécules d'eau des tissus et donc pour améliorer la résolution de la technique (IRM avec injection de gadolinium).

Une autre propriété est l'anisotropie magnétique – liée évidemment à la structure électronique – qui se manifeste par exemple par de fortes hystérésis dans les courbes d'aimantation. Combinée à la propriété d'interaction d'échange des éléments de transition – qui assure des températures des Curie élevées –, cette propriété donne des alliages qui sont aujourd'hui les aimants les plus coercitifs (Samarium-Cobalt SmCo_5 et $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ ou Néodyme-Fer-Bore, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) : température de Curie élevée (grâce au métal de transition) ; rémanence et champ coercitif importants (grâce au lanthanide) [10].

1. 3. 6. Luminescence

La luminescence est une autre des propriétés remarquables de certains lanthanides. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands est excité, il peut y avoir transfert de l'excitation du ligand vers un état excité de l'ion lanthanide qui se désexcite en émettant de la lumière, de couleur différente en fonction de l'élément (utilisation dans les écrans d'affichage de téléviseurs). C'est une application importante des lanthanides. Pour l'absorption, le champ des ligands n'ayant pas une forte influence sur les niveaux d'énergie, les raies d'absorption sont fines, on peut s'en servir pour calibrer les spectromètres (raies de l'holmium notamment) [10].

1. 3. 7. Densité

Les cations lanthanides au degré d'oxydation (+III) possèdent une densité de charge élevée et sont peu polarisables du fait de la faible extension spatiale des orbitales f. Ils sont donc considérés comme des acides durs selon la classification de Pearson. Ils interagissent préférentiellement avec des ligands à atomes donneurs durs tels que l'oxygène pour former des liaisons à caractère électrostatique. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau.

1. 4. Types de gisements

On distingue plusieurs types de gisements de terres rares :

- les gisements associés aux carbonatites
- les gisements associés aux complexes intrusifs peralcalins
- les gisements associés aux formations de fer (type fer-oxydes)
- les gisements associés à des dépôts alluviaux (placers)
- les gisements associés à des veines métasomatiques
- les gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins.

1. 4. 1. Gisements associés aux carbonatites

De nombreuses carbonatites sont enrichies en minéraux de terres rares [11]. Ces carbonatites forment des massifs intrusifs de petite dimension (3 à 5 km) à l'intérieur des complexes alcalins. Elles sont enrichies principalement en terres rares légères [12]. La minéralisation en terres rares se trouve au cœur de la carbonatite ou dans des filons, des réseaux de veines ou d'amas à l'extérieur de la carbonatite. Les minéralisations en terres rares des gisements de Mountain Pass, Bear Lodge (États-Unis), Bayan Obo (Chine), Palabora (Afrique du Sud) ainsi que d'Oka et de Saint-Honoré (Canada) sont encaissées dans des intrusions de carbonatite (Figures 1 et 2).

1. 4. 2. Gisements associés aux complexes intrusifs peralcalins

Plusieurs dépôts sont associés à des roches ignées peralcalines (granite, pegmatite granitique, syénite). Ce sont des gisements de gros volumes, mais de faible teneur [11]. Ils sont, en général, enrichis en terres rares lourdes comme l'yttrium et le zirconium, et certains dépôts peuvent renfermer du béryllium, du niobium et du tantale. Les gisements de terres rares associés aux roches ignées peralcalines sont notamment ceux de Thor Lake (Territoires du Nord-Ouest, Canada), Lackner Lake (Ontario, Canada), Strange Lake et Kipawa (Québec, Canada) ainsi que Mountain Pajarito (États-Unis).

1. 4. 3. Gisements associés aux formations de fer (type fer-oxydes)

Des minéralisations en cuivre-or-oxydes de fer [gisement de type fer-oxydes (IOCG)] contiennent aussi des ETR, de l'yttrium et de l'uranium [11]. Ces gisements hydrothermaux, riches en magnétite, sont souvent associés au magmatisme felsique. Les ETR sont exploités à titre de sous-produits de l'extraction du fer, du cuivre et de l'or. Les minéralisations en terres rares associées aux formations de fer comprennent les gisements Olympic Dam (Australie), Bayan Obo (Chine), Salobo (Brésil), Pea Ridge (Missouri, États-Unis), Kwyjibo (Québec, Canada).

1. 4. 4. Gisements associés à des dépôts alluviaux (placers)

Des concentrations à caractère économique de terres rares peuvent se trouver dans des dépôts alluviaux. La plupart de ces dépôts sont d'âge tertiaire ou quaternaire. Ils sont issus de la dégradation de roches granitiques ou de roches métamorphiques de haut grade et de la concentration des minéraux lourds. Des placers d'âge précambrien contiennent aussi des minéralisations en terres rares [11]. En certains endroits, le minerai de terres rares est exploité comme sous-produit de l'extraction de minerais d'ilménite et de zircon. Les minéralisations en terres rares associées aux placers comprennent entre autres les dépôts d'Oak Grove (Idaho, États-Unis), de Hilton Head Island (Caroline, États-Unis), d'Elliot Lake et de Bald Mountain (Ontario, Canada).

1. 4. 5. Gisements associés à des veines métasomatiques

Des minéralisations en terres rares se trouvent également dans des réseaux de veines (stockworks) qui recoupent des roches alcalines [13]. Dans certains cas, il s'agit de veines de quartz-carbonate-fluorite-parisite d'origine hydrothermale tandis que, dans d'autres, ce sont des veines de roches ultramafiques ou des dykes de lamprophyre. Les minéralisations sont, en général, enrichies en terres rares légères et en yttrium. Les minéralisations en terres rares associées aux veines sont notamment celles de Lemhi Pass et de Powderhorn (États-Unis) et d'Hoidas Lake (Saskatchewan, Canada). Au moins deux mines associées à des veines de baestnasite-barite-carbonate dans une syénite à quartz sont connues en Chine.

1. 4. 6. Gisements associés aux complexes intrusifs hyperalcalins

Les complexes intrusifs hyperalcalins (syénite à néphéline, syénogabbro, phonolite) peuvent renfermer des éléments de terres rares comme substances économiques principales,

mais aussi afficher des teneurs intéressantes en tantale et en niobium [14]. La minéralisation en tantale-niobium et terres rares du gisement de Motzfeldt Centre, dans le sud du Groenland, est un cas typique de minéralisations associées aux complexes intrusifs hyperalcalins.



Figure 1 : Mine de **Mountain Pass**, Californie. Gisement d'origine magmatique : Carbonatites Colloque.



Figure 2 : Gisement hydrothermal de **Bayan Obo**, Chine.

1. 4. 7. Principaux minerais

Les terres rares se retrouvent dans une grande variété de minerais. On en dénombre ainsi environ 200 qui en contiendraient, en association avec d'autres minéraux. Cependant, seul un

très petit nombre d'entre eux sont ou pourraient devenir exploitables commercialement. Le potentiel économique d'un gisement de terres rares est fortement influencé par sa minéralogie ainsi que par les processus géologiques qui l'a formé. Les détails à ce sujet ne seront pas abordés dans le cadre de ce mémoire, le but ici étant seulement d'avoir une idée générale des environnements favorables à la découverte de gisements d'ETR. Notons simplement que l'ensemble des terres rares sont généralement mêlées dans les différents minerais mais dans des proportions différentes et avec une prédominance soit des terres rares lourdes, soit des terres rares légères [13]. Les trois principaux minerais à partir desquels sont actuellement extraites les terres rares sont : la bastnaésite, la monazite et le xénotime.

- La bastnaésite est un fluorocarbonate d'une teneur d'environ 70% d'oxyde de terres rares. Elle contient principalement des terres rares légères, notamment du Ce, du La, du Pr et du Nd.

Il s'agit de la première source d'ETR à travers le monde. La bastnaésite est exploitée aux Etats-Unis, dans le gisement de Mountain Pass, ainsi qu'en Chine dans le gisement de Bayan Obo. Comme sous-produit d'une mine de fer [13].

- La monazite est un orthophosphate de terres rares et de thorium. Tout comme la bastnaésite, elle comprend surtout des terres rares légères, à la différence près qu'on y trouve moins de La et que les concentrations en Nd et en terres rares lourdes sont plus élevées. La monazite contient également de grandes proportions de thorium et des quantités variables d'uranium. La présence de ces éléments radioactifs engendre un risque de contamination non négligeable. La monazite est exploitée en Australie, en Afrique du Sud, en Chine, au Brésil, en Malaisie, en Inde et représente la seconde source principale de terres rares.

- Le xénotime est un orthophosphate d'yttrium avec des teneurs en oxyde de terres rares estimées à 67% approximativement. On y trouve moins de Ce, de La, de Pr et de Nd que dans les deux précédents minerais. Cette source, bien que moins abondante que la bastnaésite et la monazite, est importante car elle renferme de nombreuses terres rares lourdes [15, 16].

1. 5. Quelques chiffres

1. 5. 1. Réserves en éléments terres rares

Comme indiqué précédemment, ces métaux, même s'ils sont qualifiés de « rares », sont en réalité assez répandus dans l'écorce terrestre. Les réserves mondiales prouvées sont estimées à environ 100 millions de tonnes réparties dans 34 pays. Parmi ceux-ci, 6 sont situés en Europe (dont le Groenland), 14 se trouvent en Asie, 10 sont des pays africains, auxquels s'ajoutent les Etats-Unis, le Canada, le Brésil et l'Australie [17]. La figure 3 illustre la répartition des gisements, réserves et mines de terres rares au niveau mondial et met en évidence les pays avec des ressources importants.

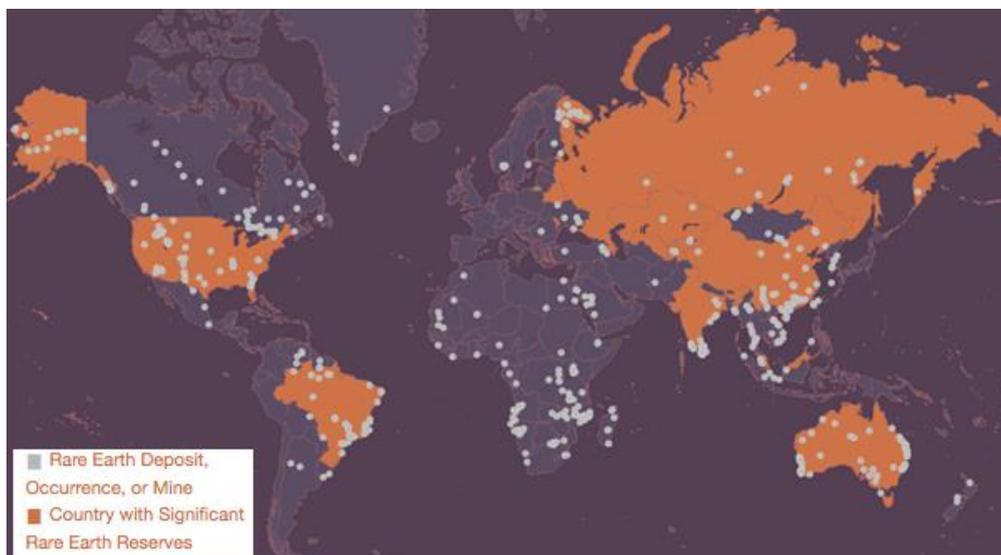


Figure 3 : Répartition mondiale des éléments terres rares (US Department of Energy, 2011)

L'institut d'études géologiques des Etats-Unis (USGS - United States Geological Survey) estimait les réserves mondiales de terres rares à près de 140 millions de tonnes en 2013.

Parmi celles-ci, 40 % sont détenus par la Chine, 16 % par le Brésil, 10 % par les Etats-Unis, 2 % par l'Inde et 1,5 % par l'Australie. Les 30 % restants sont répartis entre plusieurs pays dont font partie la Malaisie, le Canada, le Groenland, l'Afrique du Sud, le Malawi ou encore le Vietnam [17]. La figure 4 reprend les données chiffrées des réserves globales de terres rares pour différents pays.

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

Réserves mondiales de terres rares	En tonnes
Chine	55.000.000
Brésil	22.000.000
États-Unis	13.000.000
Inde	3.100.000
Australie	2.100.000
Malaisie	30.000
Autres	41.000.000
Total	136.230.000

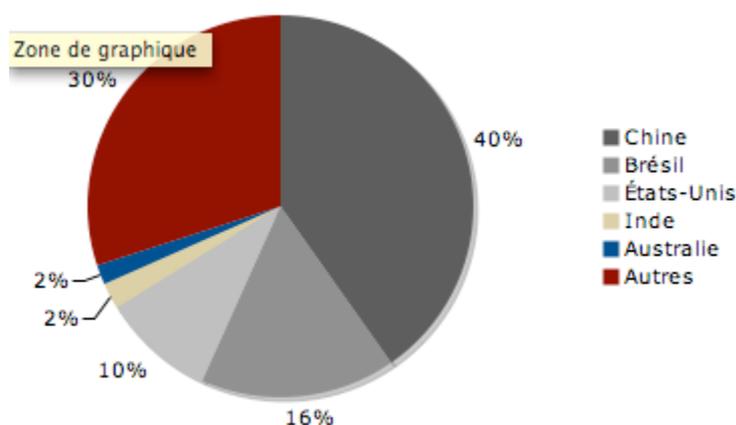


Figure 4 : Réserves mondiales de terres rares en 2013 (USGS, 2014).

En raison d'un manque d'estimations précises, la catégorie « autres » est assez importante et représente une part non négligeable des réserves mondiales. De nombreux pays comme le Canada ou le Groenland disposeraient ainsi de réserves importantes. De manière générale, on recense peu d'exploration et de gisements en Europe.

1. 5. 2. Production et disponibilité des terres rares

Jusqu'aux années 1960, les principaux producteurs de terres rares étaient, l'Inde, le Brésil et l'Afrique du Sud. Des années 1960 jusqu'aux années 1980, la mine de terres rares Mountain Pass en Californie était le plus gros producteur. De nos jours, les dépôts indiens et sud-africains continuent de produire un peu de concentrés de terres rares, mais ils sont éclipsés par l'échelle de la production chinoise [18]. La production chinoise a démarré progressivement dans les années 1985. En exportant à des prix très faibles, les Chinois ont éliminé toute concurrence occidentale : leur monopole s'est peu à peu installé (Figures 5 et 6).

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

Du fait de l'insuffisance des exportations chinoises et de l'augmentation forte des prix, il devient nécessaire et rentable de remettre en activité des gisements. Cela se traduit notamment, aux États-Unis, par la réouverture de l'ancienne mine de Mountain Pass, en Californie, en 2012. De même, l'extraction de terres rares a redémarré en Estonie et représente 2 % des exportations mondiales [19].



Figure 5 : Production mondiale de minerai de terres rares en 2008 (%).

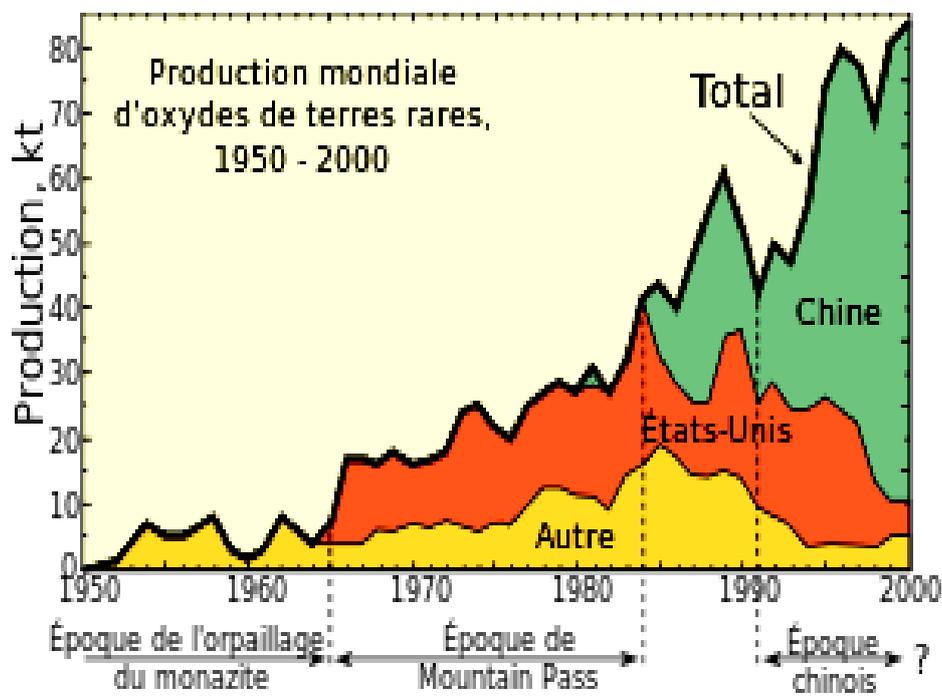


Figure 6 : Production mondiale d'oxydes de terres rares, 1950-2000.

1. 6. Extraction des lanthanides

Partant de matière première de composition généralement très complexe, les opérations qui permettent d'obtenir les différents lanthanides sous forme de produits purs sont longues et délicates. On peut y distinguer trois étapes successives :

- Le traitement des minerais.
- L'isolement du groupe des terres rares.
- La séparation des éléments de groupe.

C'est la maîtrise de ces procédés de transformation qui a permis le développement des différentes applications. Les opérations commencent toujours par une concentration mécanique puis appareils à triage gravimétrique en courant d'air sont mis en œuvre. L'attaque chimique des minerais peut se faire soit par un acide fort (sulfurique, chlorhydrique ou nitrique), soit par une solution alcaline (soude ou carbonate). Ces deux modes d'attaque conviennent bien pour les fluoro-carbonates, les phosphates et les silicates. Après la décomposition des minerais, les lanthanides, mis en solution, sont séparés des éléments étrangers qui les accompagnent par diverses réactions de précipitation, exploitant l'insolubilité des hydroxydes, fluorures, oxalates, phosphates ou sulfates doubles alcalins. Cette dernière opération permet de réaliser un premier fractionnement grossier entre lanthanides légers et lanthanides lourds.

1. 6. 1. Traitement de la monazite (procédé Rhône-Poulenc)

Dans son usine de La Rochelle (France), la société Rhône-Poulenc produit sans exception toutes les terres rares séparées, à des puretés pouvant dépasser 99,999 %, par un procédé totalement intégré ne mettant en œuvre pratiquement que l'extraction par solvant.

Le schéma de principe des séparations est donné sur la figure 7.

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

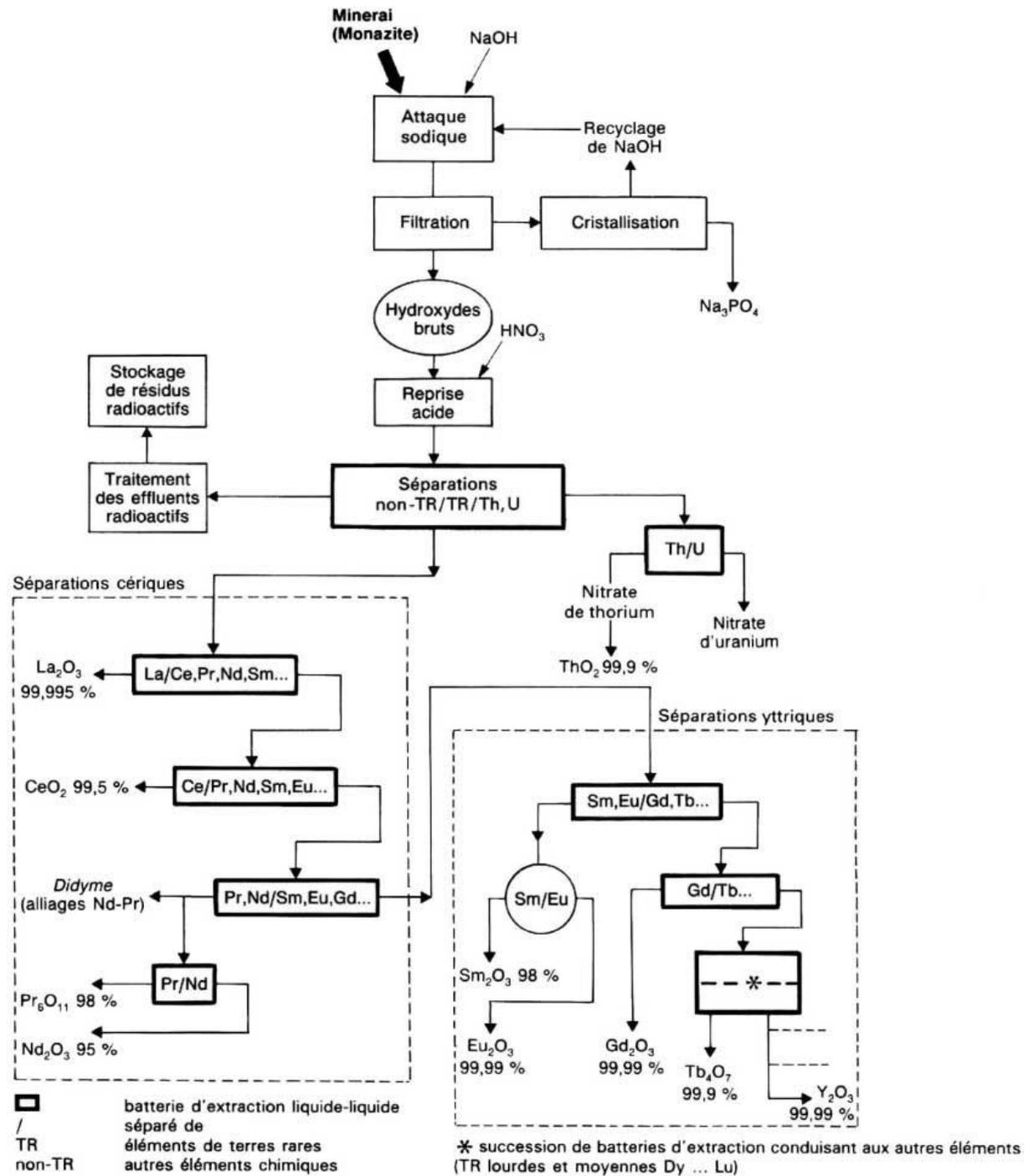


Figure 7 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite

Après une attaque sodique du minerai, les hydroxydes de terres rares sont solubilisés à l'acide nitrique et l'ensemble des séparations est alors réalisé en milieu nitrate. La soude utilisée en excès lors de l'attaque est recyclée.

Les premières opérations consistent à séparer les éléments non terres rares (impuretés du minerai) et les produits radioactifs (thorium, uranium et leurs produits de filiation, en particulier le radium). Tous les types de solvants sont utilisés : composés organophosphorés neutres et acides, amines, acides carboxyliques.

L'usine de La Rochelle dispose de plus de mille cinq cents étages mélangeurs-décanteurs, certaines séparations difficiles en comportant à elles seules une soixantaine. A côté de la monazite, qui constitue la matière première principale, le procédé RP est apte à traiter les autres minerais et des concentrés chimiques variés [8].

1. 6. 2 Traitement de la bastnaésite

1. 6. 2. 1 Procédé Molycorp

La société Molycorp possède et exploite en Californie un important gisement de bastnaésite. Le procédé (Figure 8) est orienté vers la production de masse de terres rares non ou peu séparées, de concentrés de cérium d'utilisation immédiate et d'euporium très pur. Après calcination du minerai (oxydation du cérium en CeO_2), une lixiviation sélective par HCl conduit à une solution de chlorure de terres rares sans cérium à partir de laquelle un procédé d'extraction à l'HDEHP en deux cycles fournit un concentré d'euporium à partir duquel on prépare Eu_2O_3 pur. Depuis le début des années 80, cette société a développé ses séparations par extraction pour produire Sm_2O_3 et Gd_2O_3 [8].

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

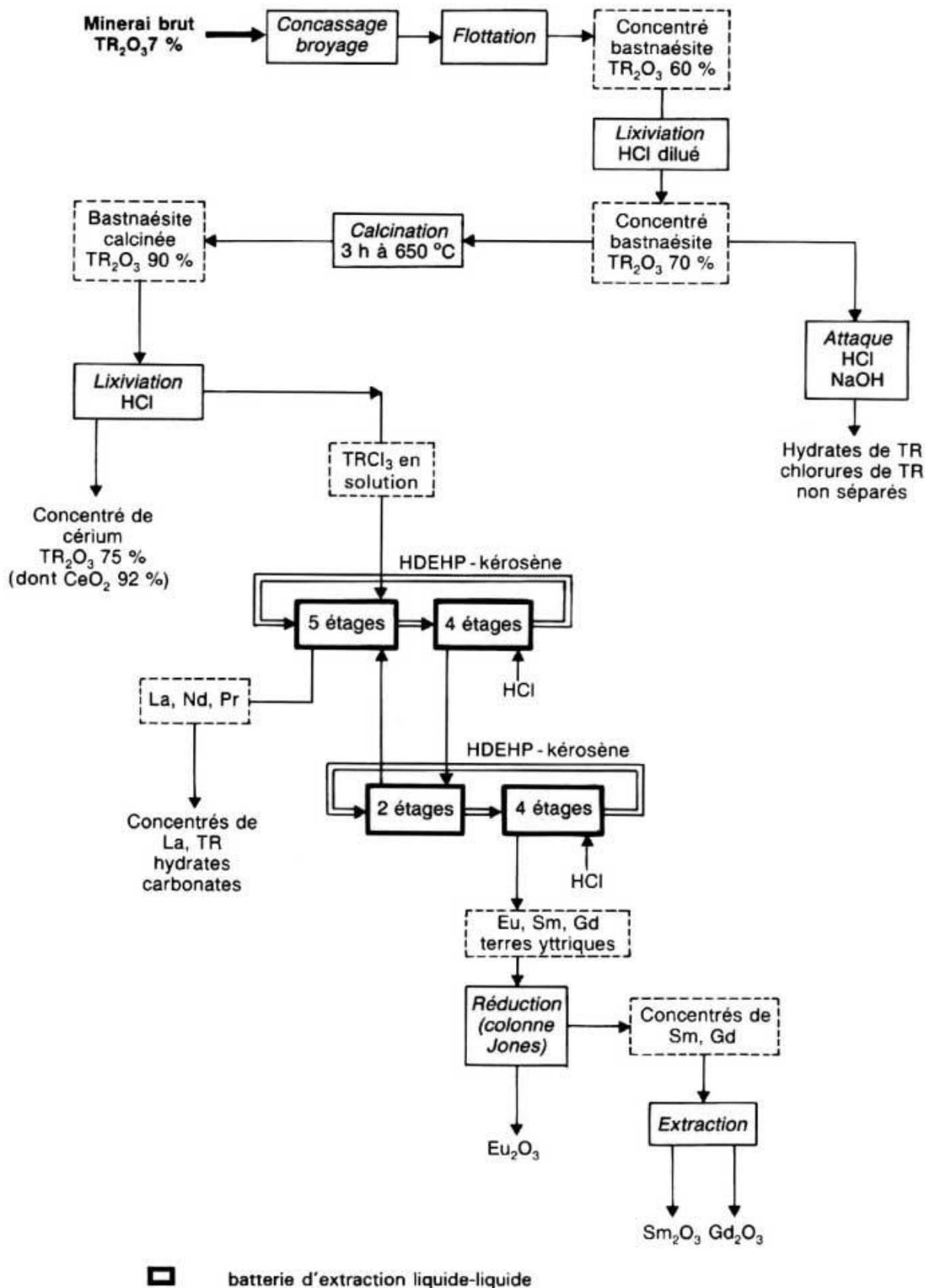


Figure 8 : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite

1. 6. 2. 2. Procédés chinois

La bastnaésite est récupérée à Baotou (Mongolie Intérieure) comme sous-produit d'une exploitation de minerai de fer. Elle est traitée dans différentes usines du Nord de la Chine, soit par une attaque à la soude similaire à l'attaque de la monazite, soit par un procédé d'attaque sulfurique. Dans le second cas, le mélange minerai-acide concentré est calciné dans un four. Les sulfates bruts de terres rares obtenus sont solubilisés dans l'eau puis transformés en chlorures après extraction par solvants. Ces chlorures de terres rares constituent la matière première pour les principales applications en Chine qui utilisent des terres rares non séparées [8].

1. 7. Fabrication des métaux de terres rares

La préparation des métaux de terres rares est une opération techniquement difficile. Les métaux présentent en effet des températures de fusion élevées (800 °C à 1700 °C) ; ils sont très réducteurs et particulièrement réactifs à l'état fondu. Les techniques de préparation sont rassemblées dans le tableau 3 ; leur mise en œuvre est liée aux températures de fusion et d'ébullition des différentes terres rares. On peut également préparer par électrolyse des alliages à basses températures de fusion, par exemple Gd-Cr, Gd-Mn, Dy-Fe, Y-Mn, Y-Al, et réaliser ensuite des distillations sous vide pour obtenir les métaux purifiés [20 - 23].

Métaux de terres rares	Méthodes de préparation des métaux de terres rares
La, Ce, Pr, Nd mischimétal	Électrolyse des chlorures fondus ou électrolyse des fluorures fondus (oxydes) ou calciothermie
Y, Gd, Tb, Lu	Calciothermie des fluorures ou des chlorures, puis distillation et condensation à l'état solide.
Dy, Ho, Er	Calciothermie ou lithiothermie* des fluorures puis sublimation.
Dy, Ho, Er	Calciothermie ou lithiothermie* des fluorures puis sublimation.
Sm, Eu, Tm, Yb	Lanthanothermie* au cours de laquelle la terre rare distille.

* : Réduction métallothermique.

Tableau 3 : Méthodes de préparation des métaux de terres rares.

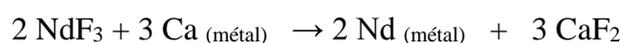
1. 7. 1. Électrolyse des sels fondus

Ce procédé est applicable aux terres cériques (La-Nd) et en particulier à leur mélange : le mischmétal [24]. On réalise l'électrolyse d'un bain de chlorures fondus à haute température (800 à 1 000 °C). Le bain est en général un mélange de chlorures de terres rares anhydres et de chlorures alcalins et alcalino-terreux dont le rôle est d'augmenter la conductivité et d'abaisser la température de fusion du mélange. L'anode est en graphite et la cathode généralement en fonte. L'électrolyse peut également être réalisée en bain de fluorures fondus avec alimentation de la cellule en oxydes de terres rares. Séduisante dans le principe, en particulier pour les terres rares séparées, cette technologie a au début rencontré des difficultés de mise au point industrielle. Les électrolyses du chlorure de Nd et de l'oxyde de Nd en milieu fluorure ont fait l'objet d'études et de développements récents au plan industriel dans le but de produire du néodyme pur ou directement des alliages Nd-Fe en utilisant des cathodes de fer, métaux de base pour l'élaboration des alliages pour aimants [25, 26].

1. 7. 2. Réduction métallothermique :

Ce procédé est applicable à toutes les terres rares. La réduction est opérée à plus de 1 000 °C. Sur le plan industriel, il est utilisé pour la production de néodyme et des terres rares yttriques, en particulier l'yttrium et le terbium.

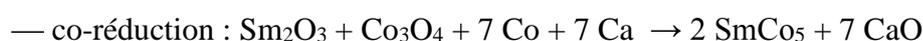
La réduction des fluorures par le calcium (calciothermie) est la plus utilisée selon la réaction :



Pour le néodyme, la réduction de Nd_2O_3 par le sodium ou le calcium en milieu $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ a également fait l'objet de développements [27].

Dans le cas du samarium, qui possède une pression de vapeur beaucoup plus élevée que les terres rares cériques, on préfère réduire Sm_2O_3 par le lanthane ou le mischmétal et séparer le samarium métal par distillation sous vide.

Le développement d'alliages particuliers pour aimants, samarium-cobalt et néodyme-fer-bore, a conduit à la mise au point de procédés dans lesquels le cobalt, ou le fer, et le bore sont ajoutés lors de la réduction ; deux types de procédés sont utilisés [28, 29] par exemple pour l'alliage SmCo_5 :



1. 8. Domaines d'application des lanthanides

L'utilisation des lanthanides a d'abord fait appel à des mélanges, tels que le mischmétal (mélange des métaux de lanthanides du groupe cérique) utilisé en alliage avec 30 % de fer pour la fabrication des pierres à briquets. Les domaines d'applications se sont multipliés lorsque qu'il a été possible de bien séparer les terres rares et de nos jours ces applications sont de très haute valeur ajoutée [8].

1. 8. 1. Applications liées aux propriétés optiques

Pour le cérium [Xe] $6s^2 5d^1 4f^1$, l'électron f apparaît dans la configuration de base de l'atome neutre. Le cérium peut former des ions trivalents par la perte des deux électrons 6 s et de l'électron 5 d. Dans la plupart des combinaisons chimiques, la valence trois prédomine pour les ions lanthanides. Dans le cas du gadolinium (milieu de la série) la configuration de base est [Xe] $6s^2 5d^1 4f^7$, et par conséquent, le métal est "naturellement" trivalent (comme le lanthane et le lutétium) [8].

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières mises à profit dans l'industrie du verre et de la céramique où les terres rares entrent dans la composition des pigments (vert de praséodyme, violet au néodyme ou rose de l'erbium).

Au niveau de l'émission, les applications se sont développées, en liaison avec la disponibilité industrielle des terres rares à des puretés suffisantes : télévision couleur, éclairage fluorescent et radiographie médicale. Une grande variété d'émission peut être obtenue en fonction de la nature de la terre rare mise en jeu et des positions respectives des niveaux d'énergie excités ou fondamentaux. Ainsi, en télévision couleur, l'image est reproduite grâce à l'excitation cathodique sélective de trois luminophores (bleu, vert et rouge) à base de lanthanides déposés sur la face interne de l'écran. Dans le domaine de l'éclairage fluorescent, les luminophores aux terres rares ont permis de réaliser pratiquement les prévisions théoriques montrant que la lumière du jour pouvait être reconstituée à partir de l'addition dans des proportions définies de trois émissions primaires à 450 à 550 et à 610 nm (Figure 9).

GENERALITES SUR LES LANTHANIDES

L'émission lumineuse est obtenue par excitation à l'aide de radiations ultraviolettes (photoluminescence). Suivant l'élément de lanthanide choisi, l'émission lumineuse est localisée dans le proche ultraviolet (avec le gadolinium, le cérium), le visible (rouge avec l'euporium, orange avec le samarium, vert avec le terbium, jaune avec le dysprosium, bleu avec le thulium), ou le proche infrarouge (avec le néodyme). Cela a permis la réalisation de lampes compactes pour les applications domestiques [8].

Un autre domaine privilégié de la luminescence des terres rares est celui de la radiographie médicale. L'image radiologique est transformée en image optique par un écran renforçateur utilisant la capacité d'un luminophore à transformer le rayonnement X en lumière visible, lumière à laquelle les émulsions photographiques sont bien plus sensibles qu'aux rayons-X. Cela conduit de nos jours au développement de l'imagerie médicale [8].

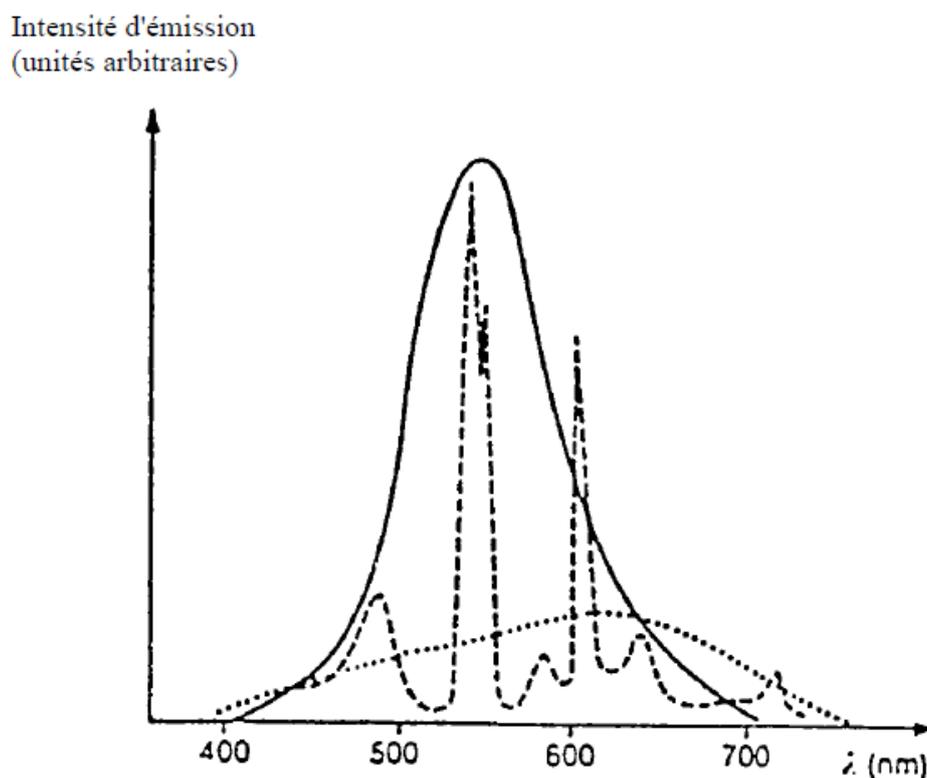


Figure 9 : Système d'éclairage trichromatique, la lumière du jour est reproduite par l'addition des trois émissions fondamentales autour de 450, de 550 et 610 nm ; — courbe standard d'efficacité lumineuse ; --- émission d'un mélange trichromatique : $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $GdBO_3:Tb^{3+}$ et $Y_2O_3:Eu^{3+}$; émission de l'halophosphate $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sb,Mn$ également utilisé.

1. 8. 2. Applications liées aux propriétés chimiques et structurales

L'industrie des catalyseurs a permis aux lanthanides un débouché considérable, avec la mise au point de catalyseurs à base de terres rares pour le cracking du pétrole. Ces catalyseurs qui améliorent le rendement du cracking (en fractions plus légères) sont peu coûteux, car on les fabrique à partir de zéolites (aluminosilicates de sodium) où le sodium a été échangé par des mélanges de terres cériques (La, Nd, Pr). Cette application a pris aux États-Unis un développement très rapide et consomme, en tonnage, plus de la moitié de la production américaine d'oxydes de lanthanides. L'oxyde de cérium joue également un rôle important dans le domaine des catalyseurs pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer le niveau d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote NO_x en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde de carbone, dioxyde d'azote et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau. Le catalyseur est à double action : oxydation de CO et HC et réduction des NO_x . L'utilisation de ce type de catalyseur dépend du ratio air fuel (A/F) alimentant le moteur (Figure 10). Pour maintenir une bonne efficacité d'oxydation et de réduction, il est important de maintenir ce rapport à une valeur optimale. La solution retenue est de disposer d'un composé capable de relâcher ou de capter de l'oxygène. Le cérium est idéal, car son oxyde CeO_x existe pour x variant entre 1,5 et 2. En milieu réducteur, le Ce^{4+} se transforme très rapidement en Ce^{3+} par départ d'oxygène et inversement en milieu oxydant. L'oxyde de cérium joue ainsi le rôle de réservoir d'oxygène. Les catalyseurs sont constitués de métal précieux (100 à 3000 ppm de Pd, Rh ou Pt) dispersé sur un substrat d'alumine auquel on ajoute environ 20 % d'oxyde de cérium. L'oxyde de cérium assure aux températures élevées ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$) subies par le pot catalytique une bonne stabilité de la surface de l'alumine et une bonne dispersion des particules métalliques. Pour les véhicules diesel, le problème est la combustion des particules émises lorsque la température est inférieure à $600\text{ }^\circ\text{C}$. Avec les catalyseurs à base de cérium (EOLYS-Rhodia), cette température limite est abaissée à $350\text{ }^\circ\text{C}$. La quantité de catalyseur liquide nécessaire est de 1 litre pour 100 000 km [8].

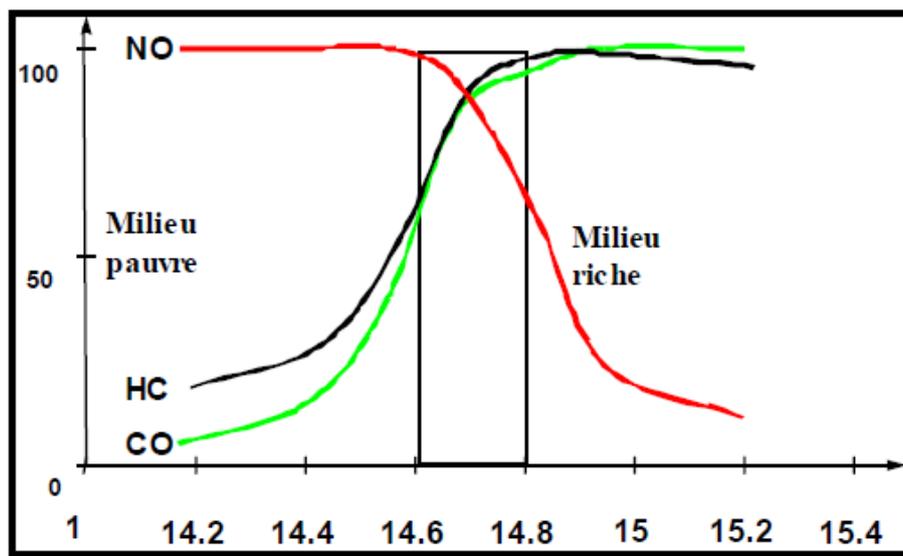


Figure 10 : Conversion des polluants en fonction du rapport A/F.

Pour ses propriétés mécaniques, l'oxyde de cérium est depuis longtemps utilisé comme agent de polissage du verre du fait de la combinaison de sa dureté naturelle et d'une réaction chimique se produisant à l'interface silice (entrant sans la composition des verres) et oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate de cérium qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique lors du polissage. Les verres plats, les écrans de téléviseurs, les verres de lunettes et ceux pour l'optique de grande précision sont polis exclusivement avec des poudres d'oxydes de cérium [8].

1. 8. 3. Applications liées aux propriétés magnétiques

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur aimantation à saturation est très supérieure à celle du fer, cependant l'ordre magnétique n'existe qu'à des températures inférieures à celles de l'ambiante. A température ambiante, les terres rares sont donc paramagnétiques ou diamagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie et d'utiliser les terres rares pour leurs propriétés magnétiques, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comme le fer, le cobalt ou le nickel présentant de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 400-500 °C). Cela a débouché sur les alliages terres rares/métaux de transition et sur l'industrialisation des aimants samarium/cobalt ($T_c > 700$ °C) dont les produits d'énergie volumique sont supérieurs à 0,16 MJ/m³ pour des champs coercitifs de l'ordre de 800 kA/m contre des valeurs ne dépassant pas 30 à 50 kJ/m³ pour les ferrites ou les alliages Al-Ni-Co.

Cela a permis une miniaturisation mise à profit dans de nombreux dispositifs (par exemple dans l'audiovisuel pour la mise au point d'écouteurs miniatures avec les baladeurs) [8].

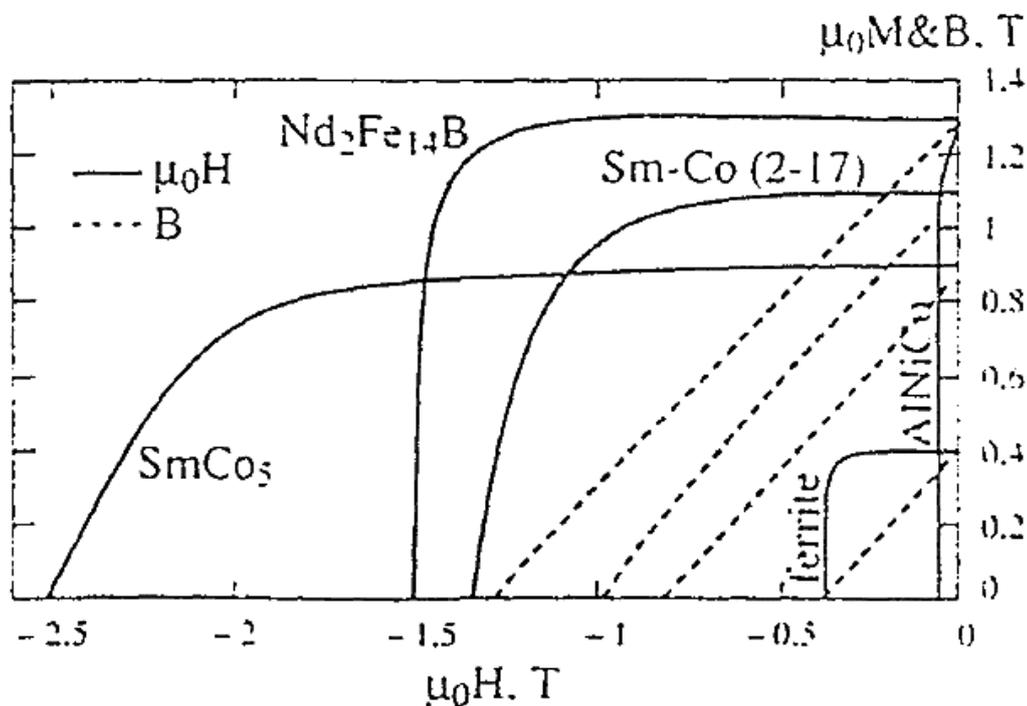


Figure 11 : Performances comparées des aimants industriels.

Les aimants néodyme-fer-bore atteignent des performances remarquables (Figure 11), ce qui a permis le développement de nombreuses applications domestiques (haute-fidélité, téléphonie et électroménager) ou de l'imagerie médicale (IRM). Les nouveaux supports effaçables et réenregistrables dans la technologie laser (minidisque) représente une autre illustration des applications de ces aimants permanents. Toutes ces applications nouvelles, faisant appel aux 10 spécificités des propriétés des lanthanides, permettent de penser que ces éléments prendront dans l'avenir une importance industrielle croissante, et expliquent que les spécialistes les considèrent comme les "matériaux du XXI^{ème} siècle" [8].

1. 8. 4. Applications liées aux propriétés électriques et nucléaires

Les terres rares sont très souvent utilisées comme ajouts permettant de modifier utilement les performances de nombreux composants électroniques : ainsi le néodyme permet de stabiliser la variation thermique de la permittivité (ou constante diélectrique) du titanate de baryum sur un large domaine de températures (condensateurs de type NPO). Le dopage par les terres rares trivalentes confère à BaTiO_3 des propriétés semi-conductrices mises à profit dans les applications d'absorption d'ondes électromagnétiques (micro-ondes) ou pour l'obtention d'effets PTC (coefficients de température positifs) utilisés pour la réalisation de capteurs ou de relais thermiques, par exemple. Une conséquence optique d'une propriété à caractère électrique résulte de la polarisabilité importante du lanthane qui, alliée à sa transparence (sous-couche 4f vide), confère aux verres boratés contenant 40 % (en masse) de cet élément une qualité optique exceptionnelle, du fait d'un indice de réfraction élevé et d'une faible dispersivité de la lumière (nombre d'Abbe élevé). Les compositions verrières au lanthane sont ainsi utilisées universellement en optique de précision pour la réalisation de lentilles (microscopes, télescopes) et d'autres pièces d'objectifs photographiques ou de caméras [8].

Partie 2 : Les halogénures de lanthanides

2. 1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides

Il existe trois types d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures LnX_2 , les trihalogénures LnX_3 et tétrahalogénures LnX_4 (Ln = lanthanide et X =halogène). Mais en raison de leur caractère hygroscopique, la plupart d'entre eux sont très difficiles à préparer avec une pureté satisfaisante et leur manipulation dans l'air n'est pas possible [30].

- **Les di-halogénures LnX_2**

Les halogénures de lanthanides divalents LnX_2 , existe dans le cas de Sm, Eu et Yb. Ils peuvent être facilement oxydés et libérés de l'hydrogène en cas de réaction avec l'eau. Des lanthanides tels que La, Ce, Pr et Gd, peuvent former des iodures divalents stables.

- **Les tri-halogénures LnX_3**

Tous les trihalogénures de lanthanides LnX_3 sont obtenus sous forme d'hydrate (sauf PmX_3 et éventuellement EuI_3). En présence de l'eau ils réagissent pour donner des oxyhalogénures de type LnOX . A haute température, ils réagissent même avec le verre.

- **Les tétra-halogénures LnX_4**

Seuls (Ce, Tb et Pr) : X_4 sont connus, ou X = halogène. Tous ces Halogénures sont thermiquement instables et s'oxydent avec l'eau. Leur préparation exige un procédé sec.

2. 2. Application des halogénures de lanthanides

Les halogénures de lanthanides jouent un rôle très important dans un bon nombre de procédés technologique. Dans les années 50 et 60 un certain intérêt a été porté sur les fluorures utilisés dans la technologie nucléaire. Le projet de réacteur à sel fondu a initié beaucoup d'études sur les composés LnF_3 (Ln = lanthanide) provenant du carburant (LiF - BeF_2 - ThF_4) usé. La séparation de ces produits de fission des actinides pendant le retraitement pyrochimique du carburant était une question importante. Le procédé pyrochimique a été également développé pour le retraitement du carburant en métal. Ce procédé est basé sur la dissolution du carburant dans un sel fondu à haute température et du transport sélectif vers une cathode en métal.

Ces dernières années, ces technologies ont trouvé un autre intérêt pour la communauté nucléaire, principalement dans l'armature des programmes de division et de transmutation des actinides, pour lesquels la séparation des produits de fission de lanthanides (trivalents) est une question clé [31].

Les bromures et les iodures de lanthanides LnX_3 (Ln = lanthanide et X = Br et I) ont trouvé des applications importantes dans un domaine complètement différent. Ils sont ajoutés comme additifs, dans des lampes halogènes à haute pression, dans l'industrie d'éclairage pour améliorer la stabilité d'arc et la qualité de couleur. Il s'agit de nouvelles sources lumineuses très efficaces avec des configurations économiseuses d'énergie. Les trihalogénures de lanthanides (dysprosium, holmium, thulium, gadolinium et lutécium) sont fréquemment utilisés dans ce but [32].

Outre la technologie nucléaire et l'industrie d'éclairage, les halogénures de terres rares appelés communément lanthanides sont utilisés dans les procédés métallurgiques pour la production commerciale des métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus). La réduction métallothermique est effectuée par une technique thermochimique complexe dans laquelle des réducteurs sont employés. Presque tous les métaux de terres rares peuvent être préparés par cette technique. Dans le cas de l'électrolyse en milieu sels fondus, on utilise dans la plupart du temps des chlorures et fluorures LnX_3 (Ln = lanthanide, X = Cl et F).

Ces composés sont électrochimiquement décomposés à une température environ de 50 °C au-dessus de leurs points de fusion. Le cérium, le lanthane et le mischmetal sont produits dans le commerce par électrolyse des chlorures anhydres dissous en milieu alcalin ou de chlorure alcalinoterreux. L'électrolyse est constituée de chlorures anhydres, de composants mischmetal ainsi que chlorures alcalins : NaCl, KCl, CaCl₂ ou autres [32].

2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides

La synthèse des trihalogénures LnX_3 (Ln = lanthanide et X = halogène) occupent une place particulièrement importante parce qu'ils sont employés comme matière de départ pour la préparation des autres halogénures.

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonate peut être conduite soit par voie humide (en milieu HX aqueux) soit par voie sèche (en présence de NH_4X solide) [33-35].

La synthèse par voie humide (en milieu HX aqueux) inclut les étapes suivantes :

- Dissolution de l'oxyde Ln_2O_3 en milieu acide HX aqueux concentré chaud.
- Cristallisation de l'hydrate $\text{LnX}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.
- Déshydratation partielle du $\text{LnX}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ à $\text{LnX}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
- Déshydratation finale et distillation pour former LnX_3 pur (Ln = lanthanide, X = Cl, Br).

Des halogénures de lanthanides de grande pureté (99,9 %) peuvent être obtenus.

La synthèse par voie sèche (en présence de NH_4X solide) consiste à mélanger l'oxyde de lanthanide et le chlorure ou le bromure d'ammonium en proportions bien définies dans une ampoule en quartz puis chauffés lentement sous vide jusqu'à une température élevée.

Le résidu de l'halogénure d'ammonium NH_4X non réagi étant sublimé. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX . L'halogénure LnX_3 anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa).

Compte tenu du caractère hygroscopique des LnX_3 , ces sels doivent être transférés rapidement dans la boîte à gants (sous atmosphère d'argon) pour être stockés ou effectuer la préparation des échantillons (remplissage des cellules, pesée,...).

Partie 3 : Etude environnementale

3. 1. Risques environnementaux liés à l'exploitation de terres rares

L'augmentation des prix qu'a connue le marché des terres rares ces dernières années, le quasi-monopole chinois sur ces ressources ainsi que l'instauration de quotas d'exportation de plus en plus restreints par la Chine ont poussé les pays du monde entier à chercher de nouvelles sources d'approvisionnements. Plusieurs nouveaux projets d'exploitation ont ainsi vu le jour de part et d'autre de la planète. Dans la précipitation de vouloir répondre à la demande croissante, les risques sont grands de voir de nouveaux sites s'ouvrir sans mettre en place des mesures de protection de l'environnement. Etant particulièrement courtisé en raison de ses vastes ressources en terres rares, on est en droit de se demander quels impacts environnementaux il pourrait subir [36].

3. 2. Constat général

Bien que de nombreux articles mentionnent et alertent sur les risques environnementaux liés à l'extraction et au traitement des terres rares, force est de constater qu'il est difficile de trouver des données précises et quantifiées relatives aux impacts réellement générés.

McLellan et al. [37] indiquent d'ailleurs dans leur étude que les informations concernant les impacts environnementaux sont difficilement, voire pas du tout accessibles. Ainsi, malgré de nombreuses discussions sur les dommages causés par ce type d'exploitation en Chine, seules de vagues estimations sont finalement disponibles, généralement en ce qui concerne les émissions de poussières, de fluorure, ou les taux d'utilisation des réactifs, et proviennent le plus souvent de sources gouvernementales. Dans leur conclusion, les auteurs relèvent le manque de travaux et de recherches académiques à ce niveau, et recommandent la réalisation d'études permettant de quantifier les externalités environnementales liées à la production de terres rares. Ils proposent dans un premier temps de concentrer les recherches sur les impacts liés aux sources d'exploitation conventionnelles, pour ensuite s'intéresser aux sources non conventionnelles [37].

Cependant, même si les impacts environnementaux ne sont pas précisément détaillés, il est indéniable que les activités de production des terres rares peuvent engendrer un certain nombre d'effets négatifs pour l'environnement. La gravité de ces risques est très variable d'un site d'exploitation à un autre et dépend fortement des caractéristiques du gisement et des procédés d'extraction et de traitement qui y sont réalisés. Chaque gisement possède en effet ses propres caractéristiques géochimiques. Les procédés utilisés seront donc spécifiques à chaque mine, et les impacts et les contaminants préoccupants seront différents d'un cas à l'autre. La mobilité des polluants dans l'environnement dépendra aussi des caractéristiques géologiques et hydrologiques du milieu où se situe la mine, ainsi que des caractéristiques des différents processus utilisés et des méthodes de gestion des déchets [38].

Les projets existants d'exploitation de terres rares ne sont pas très encourageants du point de vue de la sécurité environnementale. En effet, toutes les mines de terres rares actuelles ont mené à de graves dommages écologiques. La mauvaise gestion des gisements exploités dans le passé ont engendré un mouvement général de méfiance vis-à-vis de tout projet d'extraction de terres rares. Même si les technologies actuelles d'extraction et de traitement sont différentes de ce qu'elles étaient dans le passé, et même si les industries essaient de maîtriser davantage leur impact sur l'environnement, les expériences passées ont été tellement négatives que ces exploitations sont assez mal perçues [39].

3. 3. Impacts environnementaux des différentes étapes de production

De manière générale, les premières étapes de production des terres rares sont assez similaires à celles d'autres industries minières. Les émissions et les polluants rejetés ne diffèrent donc pas fortement. Comme toute exploitation minière, des impacts environnementaux apparaissent à chaque étape et sont donc susceptibles de contaminer le milieu environnant si aucune mesure de protection adaptée n'est mise en œuvre [38].

Schüler et Al. [40] ont réalisé un schéma (Figure 12) présentant les principaux risques environnementaux associés à différentes étapes de production des terres rares. Ce schéma, bien que très simplifié, donne un aperçu général des impacts auxquels on peut s'attendre.

Comme précisé dans l'introduction de ce point, les impacts environnementaux sont finalement très peu documentés avec précision. Les lignes qui suivent tenteront tout de même de faire le point sur les principaux risques listés dans la littérature.

Deux types d'impacts sont toutefois davantage décrits et constituent les deux plus grands risques liés à l'exploitation des terres rares : il s'agit des impacts liés aux résidus de flottation et aux déchets radioactifs. Ceux-ci seront dès lors développés dans des sous points individuels.

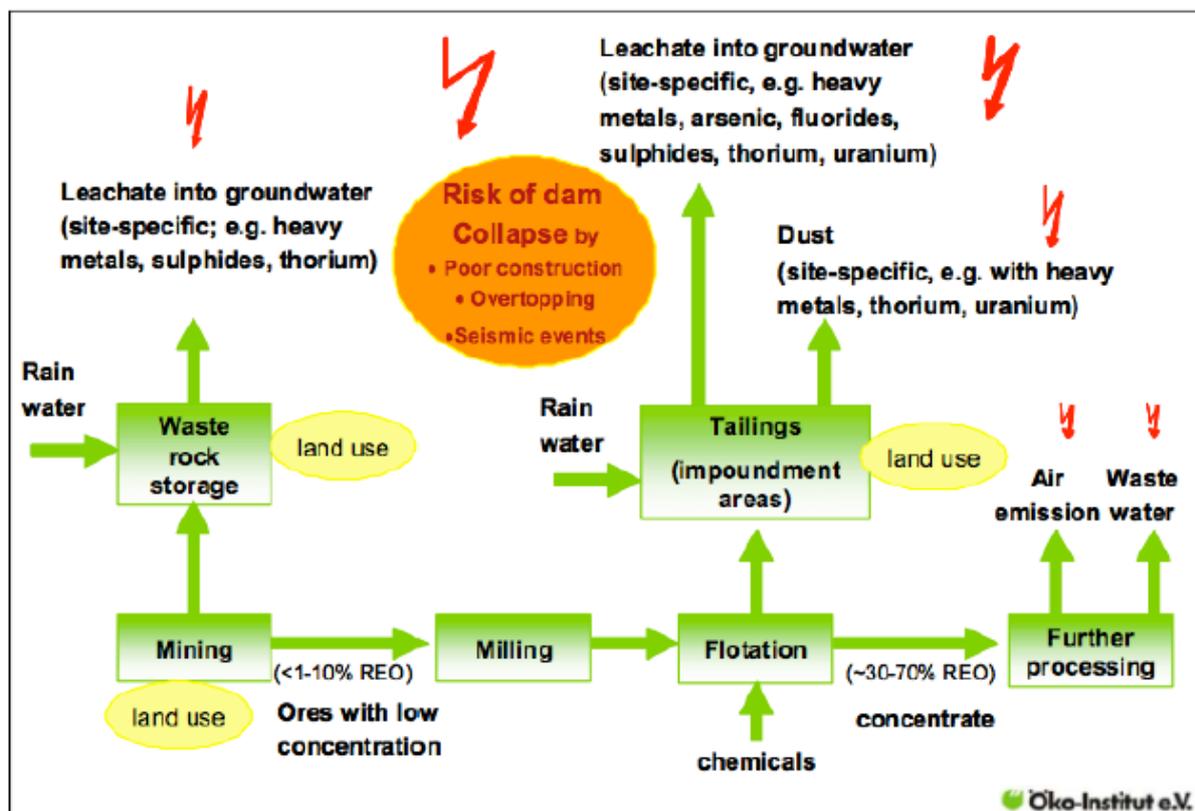


Figure 12 : Risques environnementaux associés aux différentes étapes de production des terres rares. Les éclairs rouges représentent les principaux risques, et leur taille indique la dangerosité de ces risques [40].

La plupart des mines de terres rares sont des mines à ciel ouvert. C'est par exemple le cas à Mountain Pass (USA), à Bayan Obo (Chine), à Mount Weld (Australie), notamment pour les mines de Kvanefjeld et Kringlerne.

L'exploitation à ciel ouvert va inévitablement entraîner une modification du paysage. La construction des différentes infrastructures, que ce soient les routes, les pipelines, les usines, et autres, aura aussi une incidence sur le paysage.

Les mines à ciel ouvert entraînent généralement un déplacement important de la végétation native, ce qui les classe parmi les exploitations minières les plus destructives de

l'environnement. Les quantités de morts terrains générées sont souvent gigantesques et peuvent contenir des substances toxiques.

L'exploitation de terres rares prend également beaucoup de place en termes d'occupation du sol. La mine en tant que telle couvre déjà une superficie assez large. À cela s'ajoute les usines de traitement, les lieux de stockage des déchets, la construction des routes, etc. Cela risquerait notamment d'entraîner une fragmentation des habitats [41]. Les étapes d'extraction vont engendrer des déchets de roches qui vont devoir être stockés.

Non seulement l'entreposage de ces déchets va prendre de la place au niveau de l'utilisation du sol, mais en plus, ils vont être exposés à l'eau de pluie. Or, ces morceaux de roche peuvent contenir des substances toxiques telles que des fluorures, des sulfures, des acides, des métaux lourds et des substances radioactives. Ces éléments nocifs risquent d'être lessivés par l'eau de pluie, de se répandre et de contaminer les eaux et les sols si aucune installation de traitement des eaux n'est mise en place [40].

L'extraction et le traitement des terres rares peuvent également causer des émissions atmosphériques nocives si aucune mesure n'est prise pour les éviter. En Chine, on estime ainsi que pour une tonne de terres rares produites, 8,5 kg de fluorine (un gaz toxique) et 13 kg de poussière sont générés.

Le principal risque est lié aux poussières engendrées sur le site. Celles-ci peuvent provenir des opérations d'extraction minière, du broyage du minerai, du transport, du stockage des résidus...

Ces poussières peuvent contenir des éléments radioactifs qui pourraient contaminer l'air et le sol. Si ces poussières se posent sur le sol, elles pourraient être assimilées par les plantes et de ce fait s'introduire dans la chaîne alimentaire [36].

D'autres substances toxiques peuvent y être retrouvées, notamment des métaux lourds. Le raffinage des concentrés de terres rares peut aussi causer des émissions atmosphériques : SO₂, HCl, poussières, substances radioactives. En fonction de la source d'énergie utilisée, il peut également y avoir de fortes émissions de CO₂, contribuant ainsi à accentuer le changement climatique. Plusieurs auteurs s'accordent également sur le fait que les procédés utilisés sont forts consommateurs d'eau [40].

Les rejets d'eaux usées impliquent eux aussi des quantités énormes. On estime par exemple que, chaque année, les mines de terres rares autour de Batou (Chine) produisent environ 10 millions de tonnes d'eaux usées contenant des acides et des substances radioactives, et qu'une grande part de ces eaux est directement déversée dans l'environnement sans traitement préalable. D'autres auteurs estiment que pour 120 kt d'oxydes de terres rare produites annuellement en Chine, les rejets d'eaux usées s'élèvent à 20 millions de tonnes évaluant quant à eux qu'une tonne de terres rares produirait 200 m³ d'eaux usées [42].

Bien que la séparation des terres rares et leur raffinage soient souvent mentionnés comme particulièrement difficiles et générateurs d'impacts environnementaux, ces derniers sont finalement très peu documentés dans la littérature. Chin et al. [43] indiquent que le raffinage d'une tonne de terres rares génère environ 75 m³ d'eau acide. Ils parlent d'un procédé particulièrement consommateur d'énergie, sans plus de détails. Liao et al. [44] rappellent qu'il est nécessaire de répéter plusieurs fois les étapes de séparation des terres rares avant d'obtenir les éléments individuels. En effet, l'une des particularités de la production des terres rares repose sur le fait que la plupart des applications industrielles nécessitant ces éléments requiert des niveaux de pureté très élevés, allant par exemple jusqu'à 99,9999 % pour les luminophores. Or, avant de pouvoir atteindre un tel degré de purification, de nombreuses opérations doivent être réalisées, ne fut-ce que d'abord pour séparer les différents ETR entre eux. En conséquence, une grande quantité d'acides et de bases sont consommés à répétition et chaque passage va impliquer le rejet de polluants [42].

Finalement, une fois la fermeture de la mine, celle-ci sera exposée aux eaux de pluie. Les substances toxiques et radioactives risquent d'être lessivées et répandues dans l'eau et les sols, si aucune mesure de gestion et de traitement des eaux n'est prise [40]. Selon Storm van Leeuwen [45], aucune mine exploitant l'uranium n'a pu être réhabilitée jusqu'à présent. Il y a donc de quoi s'inquiéter.

3. 3. 1. Résidus de flottation

L'un des plus grands risques lié à l'exploitation de terres rares est la gestion des résidus après le traitement par flottation. Comme indiqué précédemment, ces déchets sont stockés dans des parcs à résidus, souvent des plans d'eau naturels ou artificiels. La composition des eaux polluées est spécifique à chaque site car elle dépend de la nature du minerai qui est exploité.

Les agents de flottation utilisés ne seront pas les mêmes d'une mine à l'autre. Dans la plupart des cas, ces déchets sont au moins constitués de substances radioactives, de fluorures, de sulfures, d'acides et de métaux lourds.

L'un des problèmes réside dans le fait que ces résidus sont continuellement exposés aux eaux de pluie et aux eaux de ruissellement. Si les zones de stockage ne sont pas assez étanches, il y a un risque non négligeable que les substances toxiques soient lessivées et polluent les eaux souterraines. Une autre menace sérieuse peut apparaître en cas de forte pluie. En effet, le parc à résidus doit être en mesure de pouvoir stocker les grands volumes d'eau de pluie, sous peine de déborder et de déverser de grandes quantités d'eau non traitée et de contaminer l'environnement voisin [40].

3. 3 .2. Déchets radioactifs :

L'un des gros dangers de l'exploitation de terres rares provient des déchets radioactifs qui y sont souvent associés. La plupart des gisements de terres rares contiennent en effet du thorium radioactif et, dans certains cas, de l'uranium. Leur concentration varie fortement d'un gisement à l'autre. Plusieurs auteurs ont estimé qu'une tonne de terres rares pourrait produire jusqu'à 1,4 tonnes de déchets radioactifs [41].

Lorsque la concentration en uranium dans le gisement est suffisante, une co-production terres rares – uranium peut être envisagée, comme c'est le cas à Kvanefjeld. Par contre, le marché du thorium étant très limité, cet élément est généralement écarté et considéré comme un déchet.

L'exploitation minière de terres rares pourrait introduire ces éléments radioactifs dans l'air, le sol et les eaux. La présence de ces substances doit être prise en compte lors de l'extraction du minerai, mais également dans la plupart des étapes de traitement qui suivent l'extraction. En effet, des déchets radioactifs sont générés à chaque étape et ils doivent donc être gérés avec précaution [36].

Si l'on reprend à nouveau le cas spécifique du gisement de Kvanefjeld, l'uranium va être exploité en tant que co-produit de la production de terres rares. Storm van Leeuwe [45], expert en analyse de cycle de vie, a évalué la durabilité de l'exploitation de l'uranium dans le gisement de Kvanefjeld. Les conclusions de son rapport, publiées en avril 2014, sont sans appel : le développement de ce gisement n'est pas durable ! Des déchets radioactifs vont être générés après les phases d'enrichissement et de raffinage. Les résidus de la première étape seront

stockés dans le lac Taseq, comme expliqué précédemment. Ceux-ci seront moins radioactifs que la roche d'origine car la majorité du minerai radioactif aura été séparée. Les déchets après raffinage auront par contre une radioactivité près de dix fois supérieure à la roche hôte ! En plus de cela, les radionucléides ainsi que d'autres éléments toxiques mais non radioactifs seront présents sous forme soluble, les rendant très mobiles [45]. Ils pourraient donc causer la contamination des eaux souterraines [36].

3. 4. 1. Biodisponibilité et bioaccumulation

Les ETR libérés sous la dynamique des activités anthropiques se manifestent généralement sous une forme plus soluble et plus biodisponible que leurs équivalents naturels. Ces ETR solubles peuvent migrer dans le sol, contaminer les eaux souterraines et se disséminer dans d'autres zones, causant la pollution des rivières, des lacs, etc. [46].

La mobilité et la biodisponibilité des ETR sont influencées par divers facteurs dont le pH, la concentration, la température, etc. Les chlorures, les nitrates, les sulfates de terres rares sont solubles, tandis que les carbonates, les phosphates et les hydroxydes sont insolubles [46]. Ces différences de solubilité jouent un rôle dans la persistance de ces composés dans l'environnement et les métabolismes.

En ce qui concerne la capacité de bioaccumulation des terres rares, il reste encore de nombreuses inconnues. La plupart des études à ce sujet ne se concentrent que sur les organismes aquatiques et sur trois ou quatre éléments appartenant principalement au groupe des terres rares légères. Les autres ETR n'ont pas encore été évalués. Il est donc impossible de déterminer s'il existe une tendance à la bioaccumulation pour l'ensemble des ETR. De plus, les résultats d'une étude à l'autre sont parfois contradictoires : certains auteurs annoncent par exemple une diminution de la bioaccumulation avec l'augmentation du nombre atomique, alors que d'autres concluent le contraire [46]. Cela s'explique notamment par des différences dans les organismes étudiés et dans les conditions expérimentales. Les études actuelles sont encore trop peu nombreuses pour permettre une comparaison et établir un modèle de prévision universel [46].

3. 4. 2. Écotoxicité

Les connaissances actuelles sous-estiment très probablement le potentiel toxique des terres rares. Pas ou peu de données existent sur le comportement de mobilité de ces éléments dans l'environnement, et leur toxicité sur les organismes vivants est encore mal connue. Gonzalez et al. [46] indiquent que les niveaux de toxicité varient selon la voie d'administration, la forme chimique des ETR et l'organisme expérimental. Les organismes aquatiques sont les plus étudiés, mais les travaux restent trop peu nombreux que pour établir des tendances claires et universelles de l'écotoxicité des terres rares pour les organismes aquatiques. En général, on observe que l'exposition à des concentrations excessives peut conduire à une multitude de réponses par les organismes, mais aucun mécanisme permettant d'interpréter les effets biologiques des lanthanides n'a été universellement accepté [46].

Il y a donc un réel manque d'études à ce sujet. Pourtant, avec la multiplication des projets d'exploitation, il est nécessaire d'approfondir les connaissances dans ce domaine afin de prendre les mesures adéquates en cas de danger avéré et d'éviter le plus possible les pollutions par ces éléments [46].

Partie 4 : Généralités sur les plans d'expériences

4. 1. Présentation des plans d'expériences

Les plans d'expériences constituent essentiellement une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une expérience convenablement organisée, conduira fréquemment à une analyse et une interprétation statistique relativement simple des résultats.

La méthode des plans d'expériences est un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable pour conduire avec efficacité une étude ou de nombreux paramètres interviennent [47]. Ses principales qualités se résument en quatre points :

- Délais réduits.
- Coûts diminués.
- Précision augmentée.
- Fiabilité améliorée.

Ses avantages résident également dans les faits suivants [47, 48] :

- Utilisation de stratégies efficaces pour concevoir le plan avec le minimum d'essais et le maximum de facteurs (paramètres).
- Détection des interactions entre les facteurs.
- Détection des optimaux.
- Meilleure précision sur les résultats.
- Optimisation et Modélisation de résultats.
- Simplification des analyses statistique et l'interprétation claire et nette des résultats.

Les plans factoriels à deux niveaux sont les plus simples mais ils sont très utiles car ils ont de nombreuses applications, soit sous forme de plans complets, soit sous forme de plans fractionnaires [47].

4. 2. Formules de codage

L'établissement du modèle exprimant la réponse en fonction des paramètres opératoire, nécessite la transformation de ces derniers en variables codées ou variables centrées réduites.

La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées est [49] :

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (1)$$

$$\text{Où : } z_j^0 = \frac{z_{j\max} + z_{j\min}}{2} \quad (2) \quad \text{et} \quad \Delta z_j = \frac{z_{j\max} - z_{j\min}}{2} \quad (3)$$

Avec :

x_1, x_2, \dots, x_k : variables centrées réduites ou variables codées.

z_1, z_2, \dots, z_k : facteurs contrôlés (variables réelles).

$z_1^0, z_2^0, \dots, z_k^0$: variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

Δz_j : unité ou intervalle de variation suivant l'axe des z_j .

z_{\min} : valeur minimale de la variable réelle.

z_{\max} : valeur maximale de la variable réelle.

Il est important de bien préciser ce que nous entendons par « variables centrées réduites » car nous donnons ici, à cette expression, un sens différent de celui qui est habituellement retenu en statistique, ou une « variables centrées réduites » est une variable de moyenne nulle et de variance unité. La théorie des plans d'expériences utilise une définition différente pour les « variables centrées réduites ». Pour éviter toute confusion nous allons préciser le sens.

Soit Z une variable qui au cours de l'expérimentation prend les valeurs extrêmes Z_{\min} et Z_{\max} , on fera correspondre à ces deux valeurs d'origine les variables centrées réduites -1 et $+1$ respectivement (Figure 13) [50].

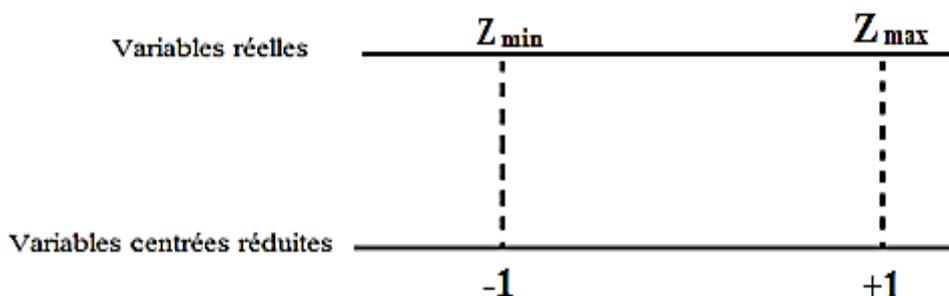


Figure 13 : Variables centrées réduites [47].

4. 3. Modélisation par les plans d'expériences

La modélisation est l'objet même des plans d'expériences. Elle permet une fois que les facteurs influents sont identifiés, de trouver l'équation ou la fonction qui décrit au mieux les variations du phénomène étudié en fonction de ces facteurs [51, 52].

Toute réponse expérimentale peut être écrite sous forme suivante :

$$y = f(z_1, z_2, \dots, z_k) + \varepsilon \quad (4)$$

Avec :

y : réponse expérimentale

z_1, z_2, \dots, z_k : facteurs contrôlés

ε : erreur expérimentale

f : est une fonction inconnue (modèle théorique) des facteurs influents contrôlés (z_1, z_2, \dots, z_k)

Cette fonction inaccessible par l'expérience, ne peut être qu'estimée par lissage à l'aide de polynômes. L'idée de base présidant à ce choix étant qu'au voisinage d'un point, toute fonction peut être développée en série de Taylor et donc remplacée par un polynôme.

L'équation de régression obtenue sur la base de l'expérience, s'écrit sous la forme suivante [47, 53] :

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{j=1}^k b_j x_j + \sum_{\substack{u,j=1 \\ u \neq j}}^k b_{uj} x_u x_j + \sum_{\substack{u,w,j=1 \\ u \neq w \neq j}}^k b_{uwj} x_u x_w x_j + \dots \quad (5)$$

Où : x_1, x_2, \dots, x_k : variables centrées réduites ou variables codées.

et \hat{y} est la réponse estimée (valeur prédite par le modèle) de y (valeur expérimentale). Chaque valeur expérimentale y_i est sujette aux erreurs aléatoires ε_i à distribution normale telle que [53] :

$$y_i = \hat{y}_i + \varepsilon_i \quad (6)$$

On appelle les coefficients :

b_0 : terme constant de l'équation de régression

b_j : effets linéaires.

b_{uj} et b_{ujw} : effets d'interactions.

Les coefficients de l'équation (5) sont déterminés par la méthode des moindres carrés à partir de la condition :

$$\varphi = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \min \quad (7)$$

Où : N est l'étendue de l'échantillon pris sur l'ensemble des valeurs des paramètres à analyser.

Une condition nécessaire pour que $\varphi = \varphi(b_0, b_1, b_2, \dots)$ soit minimale est que les égalités suivantes soient vérifiées :

$$\frac{\partial \varphi}{\partial b_0} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_1} = 0, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial b_2} = 0, \quad \dots \quad (8)$$

Donc,

$$\sum_{i=1}^N 2(y_i - \hat{y}_i) \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial b_0} = 0, \quad \sum_{i=1}^N 2(y_i - \hat{y}_i) \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial b_1} = 0, \quad \sum_{i=1}^N 2(y_i - \hat{y}_i) \frac{\partial \hat{y}_i}{\partial b_2} = 0, \quad \dots \quad (9)$$

4. 4. Calcul des coefficients de l'équation de régression

Le modèle mathématique est basé sur le plan factoriel à deux niveaux. Les essais sont réalisés en tenant compte de toutes les combinaisons possible de trois facteurs sur deux niveaux. L'essai au centre du domaine nous permettra ultérieurement de vérifier la validité de l'équation de régression. Pour faciliter le traitement des données, et par la suite généraliser l'utilisation de l'équation du modèle, celle-ci est écrite en fonction des variables sans dimension. L'équation de ce modèle s'écrit donc :

$$\hat{y} = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{23} x_2 x_3 + b_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (10)$$

Où :

x_0 : est une variable fictive égale à 1.

4. 4. 1. La matrice de calcul

Pour un plan factoriel complet à trois facteurs, 8 expériences sont nécessaire pour déterminer les valeurs 8 coefficients de l'équation du modèle. Ainsi, la matrice X est la matrice des essais.

GENERALITES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES

Nous appelons X la matrice des expériences ou matrice indépendante :

$$X = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \cdot & \cdot & x_{81} \\ x_{12} & x_{22} & \cdot & \cdot & x_{82} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{18} & x_{28} & \cdot & \cdot & x_{88} \end{pmatrix}$$

et le vecteur des observations Y :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_8 \end{pmatrix}$$

On calcule la matrice transposée X^t :

$$X^t = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdot & \cdot & x_{18} \\ x_{21} & x_{22} & \cdot & \cdot & x_{28} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{81} & x_{82} & \cdot & \cdot & x_{88} \end{pmatrix}$$

$X^t \cdot Y$: est la matrice colonne :

$$X^t Y = \begin{pmatrix} \sum x_{1i} y_i \\ \sum x_{2i} y_i \\ \cdot \\ \cdot \\ \sum x_{8i} y_i \end{pmatrix}$$

Le vecteur solution des coefficients B, s'obtient à partir du produit :

$$B = (X^t X)^{-1} X^t Y = X^{-1} Y$$

$$B = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_8 \end{pmatrix}$$

Le modèle s'écrit alors de la façon suivante :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{21} & \cdot & \cdot & x_{81} \\ x_{12} & x_{22} & \cdot & \cdot & x_{82} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{18} & x_{28} & \cdot & \cdot & x_{88} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ b_8 \end{pmatrix}$$

4. 4. 2. Analyse statique

4. 4. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients

a) Cas où chaque essai est répété m fois

On détermine la moyenne des essais parallèles [47, 53, 54] :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (11)$$

Puis les variances de sondage :

$$S_i^2 = \frac{\sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2}{m-1} \quad (12)$$

Avec :

m : le nombre de répétition pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si les variances sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (13)$$

Pour $f = N(m-1)$: degrés de liberté.

b) Cas où chaque essai au centre est répété n_0 fois

Dans le cas, la variance des mesures (ou reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (14)$$

Avec :

$f = (n_0 - 1)$: degrés de liberté.

n_0 : nombre de répétitions au centre.

y_i : résultats expérimentaux.

\bar{y}_0 : moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (15)$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est pour un risque donné, significativement différent de zéro.

On testera donc l'hypothèse : $H_0 = \langle\langle b_i = 0 \rangle\rangle$

contre l'hypothèse : $H_1 = \langle\langle b_i \neq 0 \rangle\rangle$

Pour se faire, on calcule le rapport :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (16)$$

Où :

t_j : suit une loi normale,

b_j : est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.

S_{bj} : est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (17)$$

On utilise la table de Student pour déterminer la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté f . En utilisant la partie de la table relative à un test bilatéral, la règle du test est alors la suivante :

- Si $t_j > t_\alpha(f)$, on rejette H_0 au risque accepté.
- Si $t_j < t_\alpha(f)$, on accepte H_0 au risque accepté.

Si l'hypothèse H_0 est acceptée, cela veut dire que le coefficient en question n'est significativement différent de zéro au risque α et donc que la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

4. 4. 2. 2. Validation du modèle

Avant d'accepter le modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [53, 55, 56].

a) Recherche de biais de modèle

La variance résiduelle est estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} \quad (18)$$

$(N - \ell)$: Degré de liberté

ℓ : étant le nombre de coefficient significatifs.

y_i : Résultats expérimentaux.

\hat{y}_i : Résultats calculés à partir du modèle.

Le test de Fisher consiste à comparer la variance résiduelle $S_{rés}^2$ à la variance de reproductibilité S_{rep}^2 .

$$F_1 = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (19 a)$$

Si : $F_1 = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} < F(0,95, N - \ell, n_0 - 1)$, alors la variance résiduelle peut être

considérée comme non significativement différente de la variance aléatoire au centre du domaine et nous concluons à l'absence de biais, ce qui revient à dire que la part des variations de y non expliquées par le modèle est aléatoire.

b) Test de signification de la régression

Le test de Fisher nous permet de vérifier si l'équation est adéquate.

$$F_2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} \quad (19 b)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (20)$$

Si le rapport de l'équation (19 b) est supérieur de la valeur tabulée $F_\alpha(f1, f2)$ pour le niveau de signification choisi α et les nombres de degrés de liberté $f1 = (\ell - 1)$ et $f2 = (N - \ell)$ l'équation est adéquate.

4. 4. 2. 3. Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination (ou de corrélation) [53], est défini par :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (21)$$

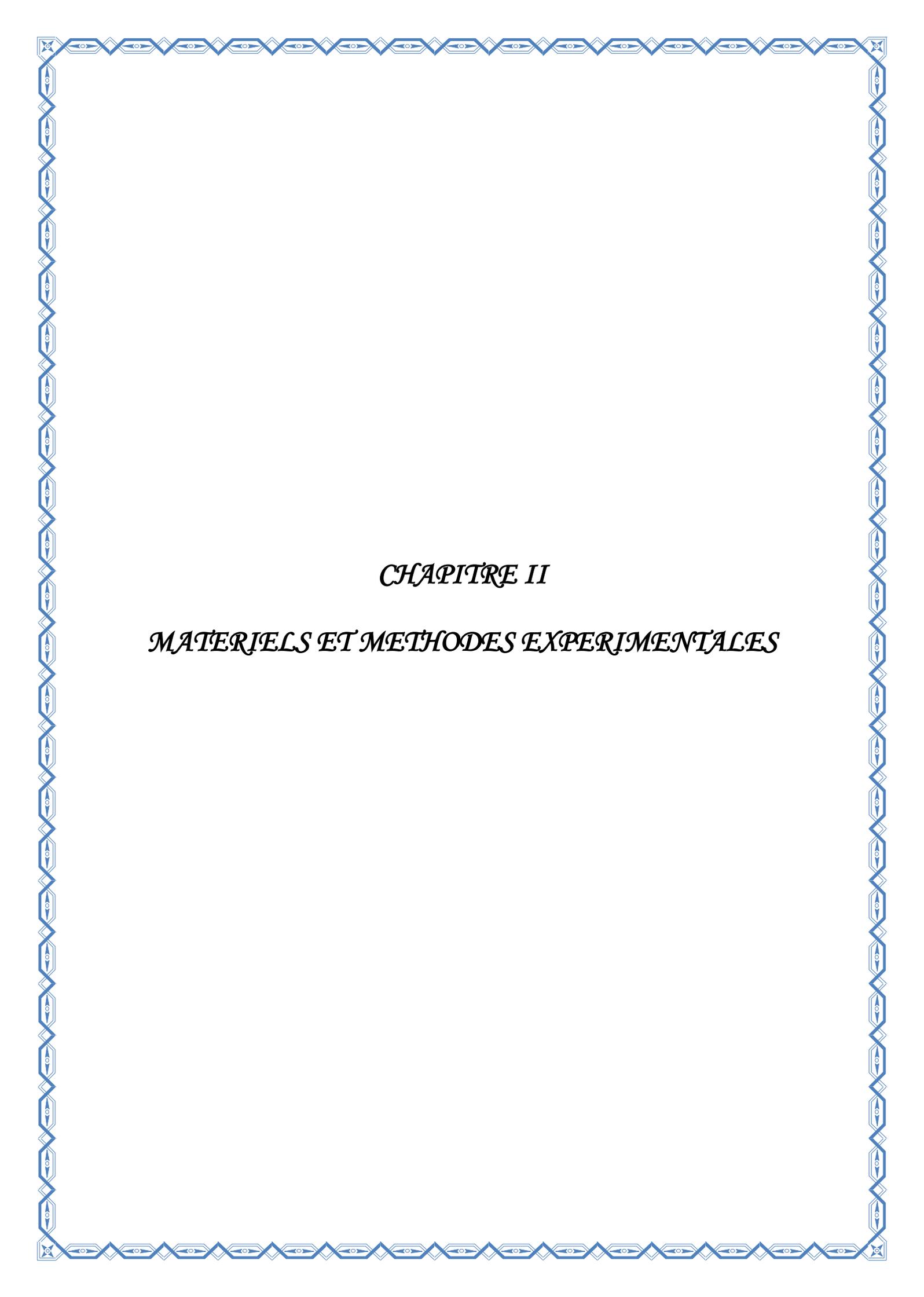
Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. L'estimation de la force de la liaison par le coefficient de corrélation multiple est d'autant plus exagérée que le nombre de degrés de liberté de l'échantillon $f = (N - \ell)$ est plus petit. La formule de correction est :

$$R_{corr}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} \quad (22)$$

Où : R_{corr}^2 est la valeur du coefficient de régression multiple. Plus le coefficient de détermination est proche de 1, plus le modèle est représentatif c'est-à-dire, meilleur.

4. 4. 2. 4. Analyse des résidus

Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculé. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites. On peut ainsi détecter, s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [57].



CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**1. Le dispositif expérimental**

L'installation complète pour la synthèse par voie sèche du tribromure de néodyme a été réalisée au laboratoire (Figure 14). Les parties principales de cette installation sont :

- 1- Le four.
- 2- Le réacteur en quartz.
- 3- Les circuits gazeux.
- 4- Les pièges pour les produits volatils.

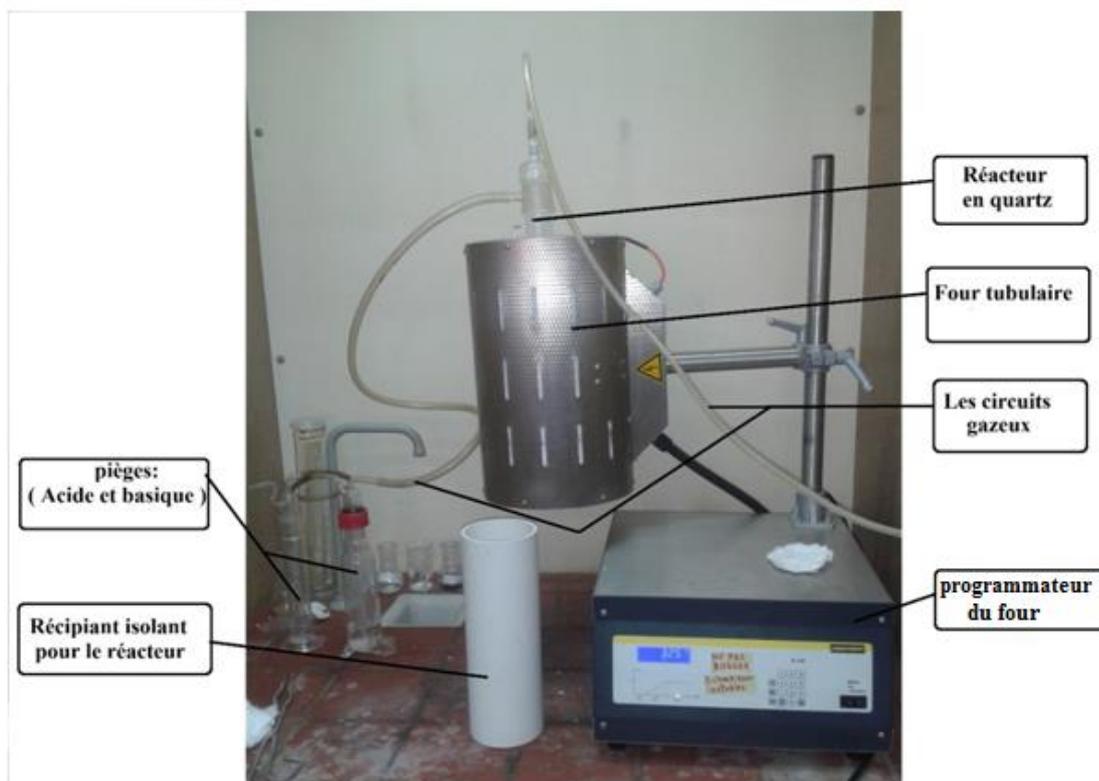


Figure 14 : Dispositif expérimental de la synthèse de tri-bromure de néodyme.

1-Le four :

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT avec support pour le fonctionnement horizontal et vertical. Des matériaux isolants de grande qualité permettent un fonctionnement économique en énergie et un court temps de chauffe en raison de la faible chaleur emmagasinée et de la conductibilité thermique. Le four tubulaire de la série RT atteint une température ambiante de max 1100 °C, 1300 °C ou 1500 °C. Les caractéristiques de ce four sont :

- Construction compacte.
- Fonctionnement vertical ou horizontal librement réglable.
- Hauteur de travail en C530.
- Thermocouple inusable de type S.
- Utilisation possible également indépendamment du support en respectant les consignes de sécurité.
- Installation de commande avec programmateur, montée dans la partie inférieure du four.

2-Le réacteur en quartz :

Le réacteur en quartz à une forme cylindrique, qui permet de contenir un creuset de laboratoire en alumine, dans lequel on met les réactifs (oxyde de néodyme Nd_2O_3 et bromure d'ammonium NH_4Br) pour le déroulement de la réaction de synthèse.

3-Les circuits gazeux :

Le maintien de l'enceinte expérimental sous atmosphère d'argon purifié est strictement obligatoire. La pression et le débit d'argon circulant dans la chambre réactionnelle sont bien contrôlés, et ce afin de pourchasser les molécules d'eau lors de la déshydratation, et l'excès de NH_4Br gazeux. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vanne de la bouteille d'argon vers le réacteur en quartz.

4-Le piège pour les produits volatils :

La réaction de synthèse des halogénures de lanthanides qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX par exemple. Deux ampoules, contenant des solutions acide et basique sont reliées au réacteur en quartz pour piéger les produits volatils issus de la réaction (NH_3 , HBr ,...).

2. Synthèse du tribromure de néodyme NdBr_3 par voie sèche

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le tribromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 solide par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 et le bromure d'ammonium NH_4Br en proportions bien définies dans un creuset en alumine. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un réacteur en quartz et maintenu sous argon. Après l'ensemble est logé dans le four qui est programmé à une température désirée.

2. 1. Les paramètres étudiés :

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de néodyme, nous avons sélectionné les paramètres suivants qui semblent faciles à contrôler :

- Le temps de contact
- La composition chimique
- La température

2. 2. Les réactifs utilisés

La matière première qui est utilisée dans la synthèse du tribromure de néodyme par la voie sèche est composée de deux réactifs l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 et le bromure d'ammonium NH_4Br (Figures 15 et 16).

Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs sont présentées dans le tableau 4 suivant :

Nom	Oxyde de néodyme
Fournisseur	Aldrich
Pureté	99,9 %
Etat physique	Poudre grise
Formule brute	Nd_2O_3
Masse molaire (g.mol^{-1})	336,48
Densité (g.ml^{-1}) à 20 °C	7,24

Nom	Bromure d'ammonium
Fournisseur	Aldrich
Pureté	99,9
Etat physique	Poudre blanche
Formule brute	NH ₄ Br
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	97,95
Densité (g.ml ⁻¹)	2,829

Tableau 4 : Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs utilisés.



Figure 15 : Oxyde de néodyme (Nd₂O₃) en poudre.



Figure 16 : Bromure d'ammonium (NH₄Br).

2. 3. Démarche expérimentale

Le mélange de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 et de bromure d'ammonium NH_4Br solide, préparé dans des proportions bien définies est introduit dans un creuset en alumine ; ce dernier étant introduit dans le réacteur en quartz. Le réacteur, relié par l'intermédiaire des circuits gazeux à la bouteille d'argon, est placé dans le four programmé à une température désirée. Afin de contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits volatils de fin de réaction (NH_3 , HBr ,...), nous les avons piégés par un système de barbotage dans une solution basique d'une part et une solution acide d'autre part.

A la fin de chaque réaction, le produit synthétisé à l'état solide est dissous dans une solution HCl (0,05 N) sous agitation magnétique pendant 10 min.

On prélève 10 ml de cette solution au quelle on ajoute 10 ml d'une solution tamponnée de $\text{pH} = 5,6$ (mélange $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$) et une pincée de l'acide ascorbique. Le mélange préparé est chauffé jusqu'à une température de $80\text{ }^\circ\text{C}$, puis 2 à 3 gouttes de l'indicateur coloré d'orange xylénol sont ajoutées. L'ensemble est titré par une solution EDTA (0,01 M) jusqu'au changement de couleur de violet-rouge vers jaune claire.

3. Analyse chimique par complexation des ions néodyme

Pour déterminer la concentration des ions lanthanides, on utilise la méthode de titrage complexométrique ; l'agent de complexation employé est le sel disodique dihydraté de l'EDTA ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$).

3. 1. Matériels utilisés pour le titrage complexométrique

- **Balance** : toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque SCALTEC BC32, de précision $\pm 0,001$ mg.
- **Plaque chauffante** : le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par une plaque chauffante à agitation magnétique de marque IKA WERKE.
- **Le pH-mètre** : le pH est contrôlé à l'aide d'un pH – mètre à affichage numérique de marque HANNA pH211, munit d'une électrode au calomel
- **Thermomètre** : pour contrôler la température à 80 °C.
- **Burette** de 25 ml $\pm 0,1$ maintenue à l'aide d'un support est placée verticalement à la cellule de dosage. Elle nous permet de titrer avec l'EDTA (0,01M).

La figure 17 représente le dispositif que nous avons utilisé pour doser différents systèmes cation – ligand (néodyme-EDTA). Il est composé d'une cellule de dosage (erlenmeyer) contenant la solution des ions de néodyme issus de la réaction de synthèse et quelques gouttes d'indicateur coloré qui est l'orange de xylénol. La cellule étant déposée sur la plaque d'agitation magnétique.

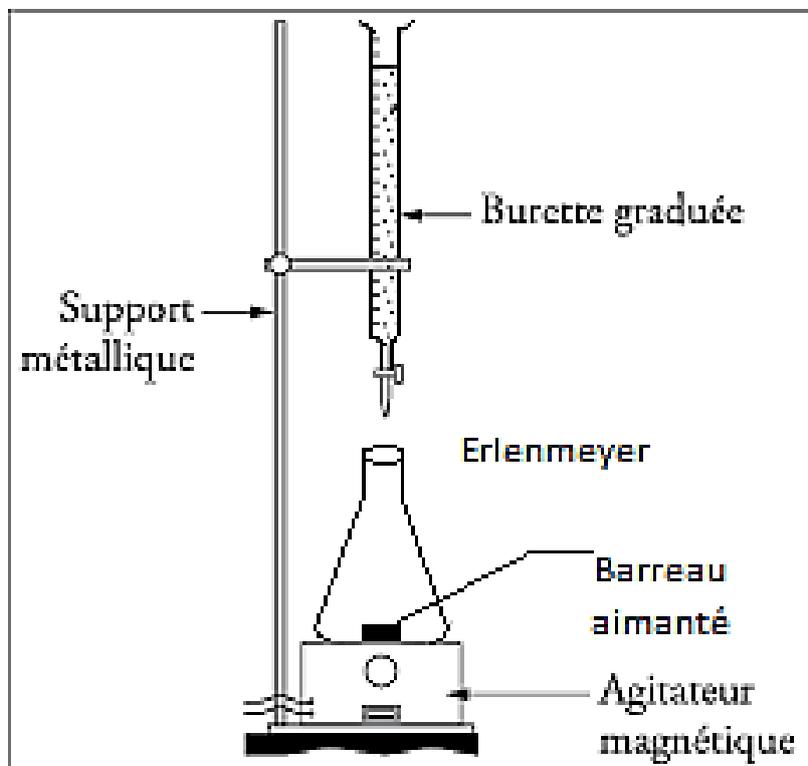


Figure 17 : Le dispositif pour le titrage complexométrique.

3. 2. Les réactifs utilisés pour le titrage complexométrique

a) L'acide éthylènediamine tétraacétique (EDTA) :

L'EDTA représenté par Y (forme anionique: Y^{4-}) est un solide blanc, très peu soluble dans l'eau, ($2 \text{ g. } \ell^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$). La forme structurale la plus connue est donnée sur la figure 18. Dans la pratique courante (pour préparer des solutions titrées), on utilise le sel disodique dihydraté de l'EDTA $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ de solubilité très supérieure ($108 \text{ g. } \ell^{-1}$) et qui est plus soluble que l'acide pur. L'ion Y^{4-} est un ligand hexadenté qui donne des complexes stables avec de nombreux cations métalliques et permet leurs dosage [58, 59].

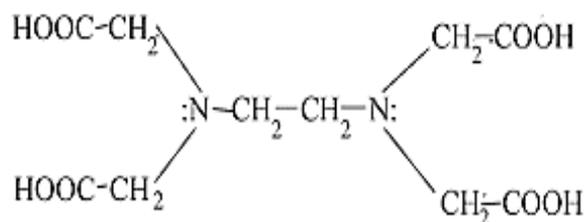


Figure 18 : Structure de l'EDTA.

Dans notre travail, nous avons utilisé le sel disodique dihydraté de l'EDTA de formule brute ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$). Il a été fourni par le laboratoire de Chemical Metallurgy Group, Wroclaw University of Technology (Pologne).

b) L'orange de xylénol :

Cet indicateur coloré de formule brute ($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$), ayant une masse molaire $672,656 \text{ g.mol}^{-1}$, est un cristal noir rouge foncé ; il est soluble dans l'eau. La formule développée de l'orange de xylénol est présentée sur la figure 19. Le produit utilisé, fourni par Alfa Aesar, est de haute pureté 99,99 %. A $\text{pH} = 5,6$, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. Sous cette forme, il peut former avec de nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu voir au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA.

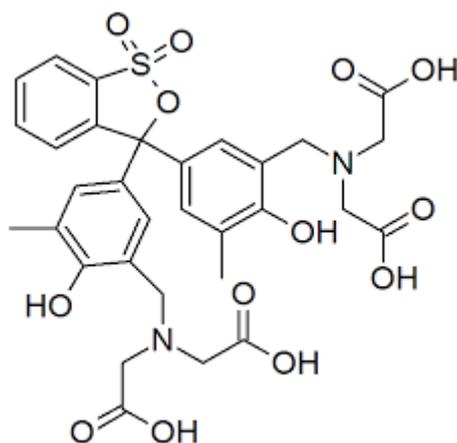


Figure 19 : Structure de l'orange de xylénol.

En plus de l'agent complexant l'EDTA et l'indicateur coloré l'orange de xylénol, nous avons utilisé d'autres produits chimiques présentés dans le tableau 5 suivant.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté en (%)
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHM	98
Acide ascorbique	H ₂ C ₆ H ₆ O ₆	PROLABO	99

Tableau 5 : Les produits chimiques utilisés

3. 3. Méthode de dosage des ions néodyme

A l'aide d'une burette, on ajoute l'agent complexant (EDTA) à 10 ml d'une solution de tribromure de néodyme (issu de la réaction de synthèse) tamponnée à pH = 5,6.

Préalablement, on ajoute avec une pointe de spatule l'acide ascorbique et après sous agitation et chauffage à 80 °C, on ajoute deux gouttes d'indicateur coloré l'orange de xylénol à la solution.

Au point d'équivalence la solution change de couleur de rouge violacé vers le jaune citron. Pour chaque expérience, on réalise trois essais pour avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de NdBr₃ est ainsi déterminée selon l'équation :

$$c_1 V_1 = c_2 V_2$$

c_1 : la concentration de l'EDTA (0,01 M)

V_1 : le volume de l'EDTA versé au point d'équivalence.

c_2 : la concentration de la solution de tribromure de néodyme NdBr_3

V_2 : le volume de la solution de tribromure de néodyme NdBr_3 (10 ml)

La figure 20 (a et b) représente les couleurs observées lors du titrage complexométrique.

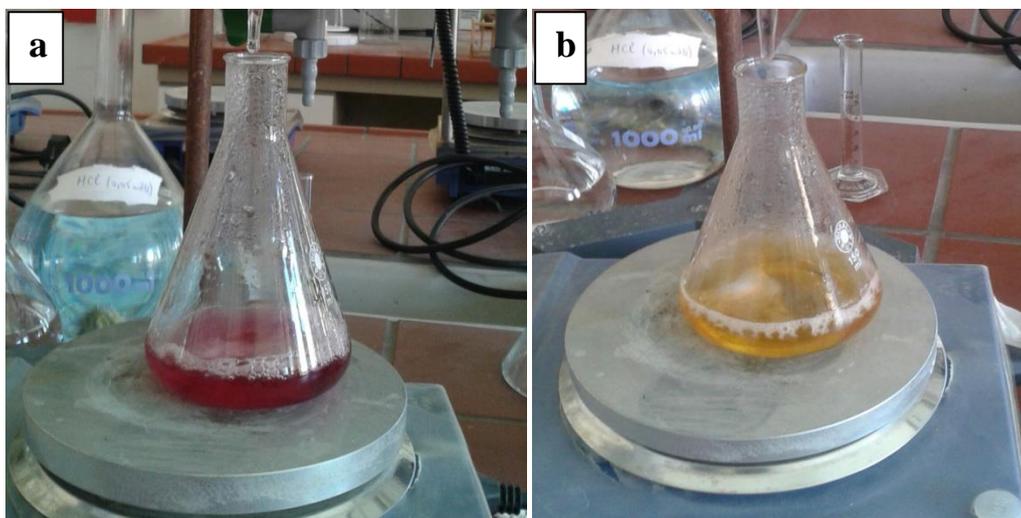


Figure 20 : Titrage complexométrique.

4. Technique de caractérisation des réactifs par (ATG – ATD)

La thermogravimétrie (TG) a pour objectif la caractérisation des matériaux par mesure directe de la variation de leur masse en fonction de la température et (ou) du temps, dans une

atmosphère contrôlée, elle permet d'analyser de faibles quantités d'échantillon (quelques mg). Cette technique fournit une indication précise concernant la perte de masse globale.

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Elle consiste en une simple mesure de la différence de température existant entre le creuset de mesure et un creuset de référence, donnant des informations sur les phénomènes thermiques associés aux pertes de masse (réaction endothermique ou exothermique par exemple) [60]. Ces analyses sont relatives et les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence étalon inerte.

5. Principe de l'analyse chimique par complexation

Le principe de l'analyse repose sur le fait que les métaux forment des complexes stables avec l'EDTA (l'acide éthylènediamine tétraacétique), en autant que les conditions expérimentales soient favorables. Ces complexes sont constitués d'un ion central et de particules (chargées ou neutres) appelées ligands ou coordinats. Les ligands, couramment utilisés pour effectuer le dosage des cations doivent posséder au moins une paire d'électrons non liants disponible pour former la liaison avec l'ion central. Le nombre de liaisons qu'un cation peut former avec des donneurs d'électrons est son nombre de coordination. La stabilité des complexes dépend de plusieurs facteurs, notamment : la nature du métal central et du ligand et de la composition de milieu (pH, solvant, ions étrangers,...) [61].

Le principe de dosage est identique à celui des réactions acido-basique, tel qu'on suivra, en fonction du volume de réactif versé, la variation de la concentration d'une des espèces intervenant dans le dosage. Si l'ion central ou le ligand interviennent dans les réactions mises en jeu, on opère en milieu tamponné et on utilise alors les constantes conditionnelles de dissociation [62]. L'ion central et le ligand réagissent mole à mole, l'équivalence est obtenue lorsque le nombre de moles de ligand ajoutés est égal au nombre de mole de cation dans la solution initiale.

Ces dosages se font généralement en présence de quelques polyaminopolycarboxyliques acides, qui sont des amines tertiaires, ont incorporé des groupements acides carboxyliques forment des chélates extrêmement stables avec de nombreux ions métalliques, ils sont appliqués dans le dosage volumétrique de la plus part des métaux du tableau périodique [58, 60].

6. Grandeurs thermodynamiques

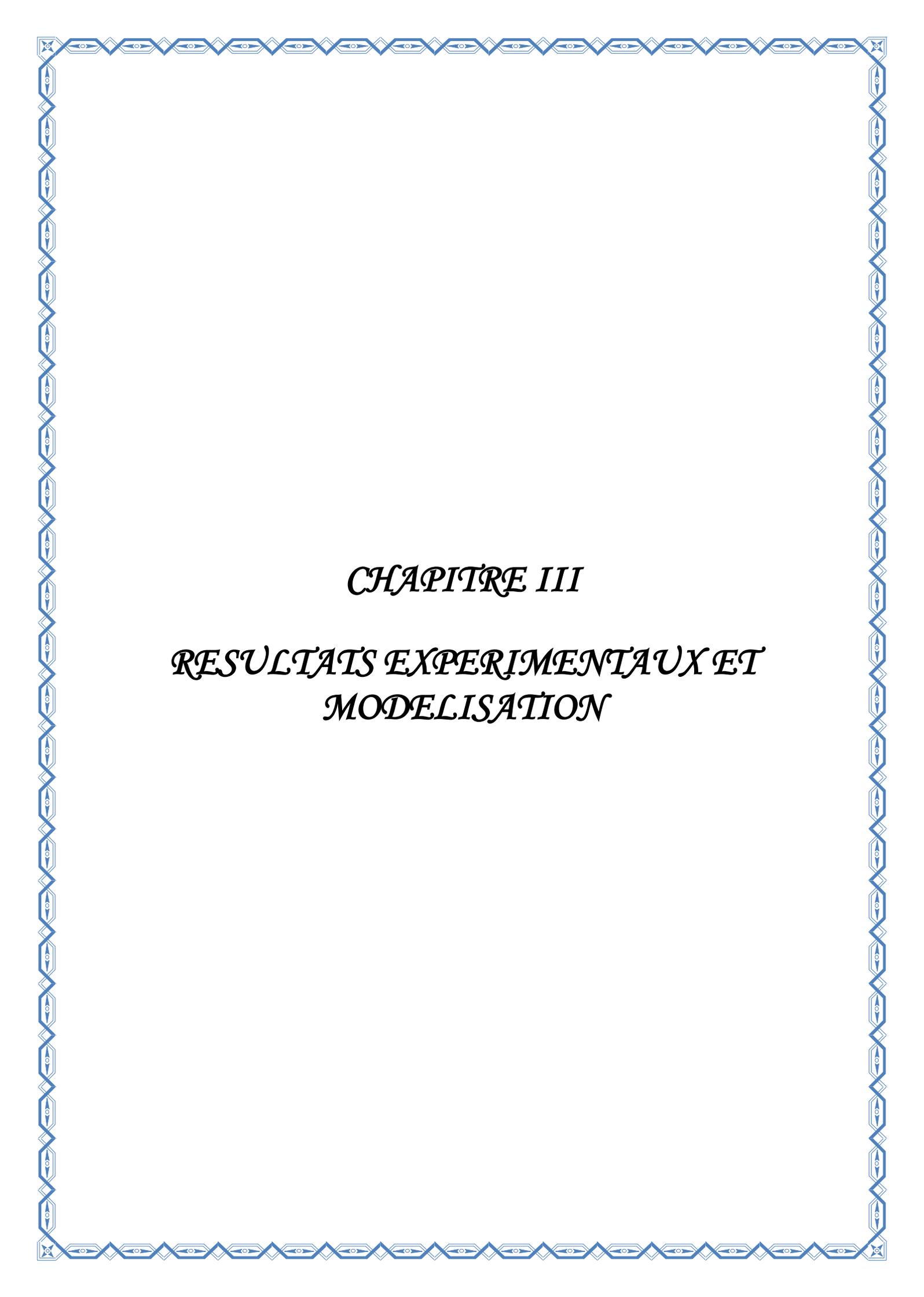
Nous avons relevé dans la littérature [63, 64] toutes les grandeurs thermodynamiques de référence des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse du tribromure de néodyme (tableau 6). Elles seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques et étudier la faisabilité de la réaction de synthèse en fonction de la température. La réaction de synthèse du tribromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br peut être symbolisée par l'équation bilan :



Constituant	$\Delta_f H^0$ (kJ.mol ⁻¹)	S^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	C_p^0 (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
	à 298 K	à 298 K	
Nd ₂ O ₃ (s)	-1807.9	158.6	111.3
NH ₄ Br (s)	-271.54	112.81	96
NdBr ₃ (s)	-864	193.6	101.07
NH ₃ (g)	-45.9	192.8	35.1
H ₂ O (g)	-241.8	188.8	33.6
H ₂ O (l)	-285.8	70	75.3

Tableau 6 : Grandeurs thermodynamiques de référence.

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau : $\Delta_{vap} H^0 (\text{H}_2\text{O}) = 40.657 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $T_{vap} = 373 \text{ K}$



CHAPITRE III

*RESULTATS EXPERIMENTAUX ET
MODELISATION*

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET MODELISATION

1. Résultats expérimentaux

1. 1. Etude thermodynamique de la synthèse du bromure de néodyme (III)

L'étude thermodynamique des systèmes réactifs constitue une première étape indispensable pour étudier la réaction. Elle permet de déterminer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie et l'enthalpie libre de réaction. Ces grandeurs nous renseignent sur le degré de désordre, sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus de synthèse et elles permettent de préciser le sens et ou la possibilité du déroulement spontané du processus.

La réaction de synthèse du bromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br peut être symbolisée par l'équation bilan :



En utilisant les données thermodynamiques relevées dans la littérature, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques standard concernant l'enthalpie de réaction, l'entropie de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction. Ces grandeurs sont calculées également en fonction de la température.

L'enthalpie standard de réaction est calculée, en utilisant la loi de Hess, selon l'équation (23) :

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^0 = & 2 \Delta_f H^0(\text{NdBr}_3, s) + 6 \Delta_f H^0(\text{NH}_3, g) + 3 \Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 \Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{Br}, s) - \Delta_f H^0(\text{Nd}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (23)$$

L'entropie standard de réaction est calculée, en utilisant aussi la loi de Hess, selon l'équation

(24) :

$$\begin{aligned} \Delta_r S_{298}^0 = & 2 S^0(\text{NdBr}_3, s) + 6 S^0(\text{NH}_3, g) + 3 S^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 S^0(\text{NH}_4\text{Br}, s) - S^0(\text{Nd}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (24)$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard de réaction, à 298 K, selon l'équation (25) :

$$\Delta_r G_{298}^0 = \Delta_r H_{298}^0 - T \Delta_r S_{298}^0 \quad (25)$$

La connaissance des capacités thermiques à pression constante de chacun des produits et réactifs nous permet de calculer les grandeurs thermodynamiques standard de réaction en fonction de la température.

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée, en utilisant la loi de Kirchhoff, à partir des équations (26) et (27) :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta_r C_p^0 dT \quad (26)$$

(en absence de changement d'état physique de l'un des réactifs ou produits.)

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0 = & 2 C_p^0(\text{NdBr}_3, s) + 6 C_p^0(\text{NH}_3, g) + 3 C_p^0(\text{H}_2\text{O}, l) \\ & - 6 C_p^0(\text{NH}_4\text{Br}, s) - C_p^0(\text{Nd}_2\text{O}_3, s) \end{aligned} \quad (27)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations

(27) et (28) :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p^0}{T} dT \quad (28)$$

Par suite, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard réaction en fonction de la température selon l'équation (29) :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T \Delta_r S_T^0 \quad (29)$$

Dans le cas où il y a un changement de phase, de l'un des réactifs ou produits, par suite de la variation de la température, on doit tenir compte des enthalpies et entropies de changement d'état physique. Selon la température expérimentale, nous pouvons considérer les domaines suivants :

- **298 K < T < 373 K**, H_2O est à l'état liquide : les équations (26), (27) et (28) sont valables et peuvent être utilisées pour calculer l'enthalpie libre standard réaction selon l'équation (29).

- **373 K < T < 606 K**, H_2O est à l'état gazeux : il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température $T_{vap} = 373$ K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à 606 K (température de sublimation de NH_4Br).

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (30), (31) et (32) :

$$\Delta_r H_T^0 = \Delta_r H_{298}^0 + \int_{298}^{373} \Delta_r C_p^0(1) dT + 3 \Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O) + \int_{373}^{606} \Delta_r C_p^0(2) dT \quad (30)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(1) = & 2 C_p^0(NdBr_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, l) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Br, s) - C_p^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r C_p^0(2) = & 2 C_p^0(NdBr_3, s) + 6 C_p^0(NH_3, g) + 3 C_p^0(H_2O, g) \\ & - 6 C_p^0(NH_4Br, s) - C_p^0(Nd_2O_3, s) \end{aligned} \quad (32)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (31), (32) et (33) :

$$\Delta_r S_T^0 = \Delta_r S_{298}^0 + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p^0(1)}{T} dT + 3 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^0(H_2O)}{T_{vap}} + \int_{373}^{606} \frac{\Delta_r C_p^0(2)}{T} dT \quad (33)$$

Les résultats obtenus à la température ambiante ($T = 298 \text{ K}$) sont récapitulés dans le tableau 7 suivant :

	T = 298 K
$\Delta_r H_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	576,34
$\Delta_r S_{298}^0 \text{ (J.mol}^{-1}\text{.K}^{-1}\text{)}$	918,54
$\Delta_r G_{298}^0 \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	302,62

Tableau 7 : Grandeurs thermodynamiques standard T = 298 K.

Nous constatons que la réaction est endothermique à température ambiante $\Delta_r H_{298}^0 > 0$.

De plus, l'enthalpie libre standard de réaction est positive. La réaction n'est donc pas favorable dans les conditions standards à température ambiante.

En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à $T = 606 \text{ K}$, nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamiques standard en fonction de T (figures 21, 22 et 23).

La figure 21 montre que l'enthalpie de réaction est positive sur tout le domaine de température utilisé. Le saut enthalpique observé est lié au changement d'état physique de l'eau et la réaction reste endothermique dans ce domaine de température. La contribution entropique étant assez importante (figure 22). Ce qui est prévisible puisque la réaction s'accompagne d'un désordre important lié au dégagement de produits gazeux (augmentation du nombre de moles gazeuses). La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température (figure 23). Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du bromure de néodyme.

Graphiquement on peut déduire une température d'inversion $T = 569$ K, au-delà de laquelle la réaction devient favorable.

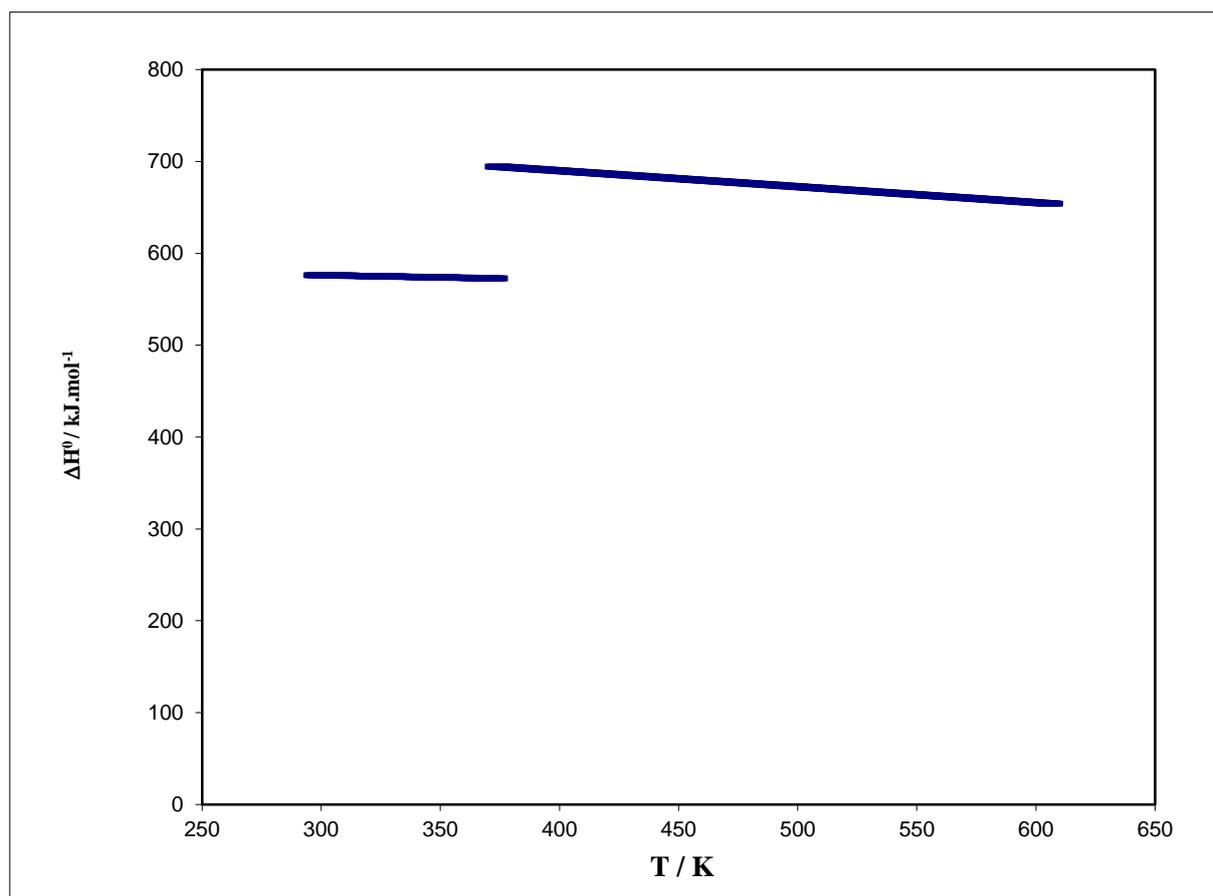


Figure 21 : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.

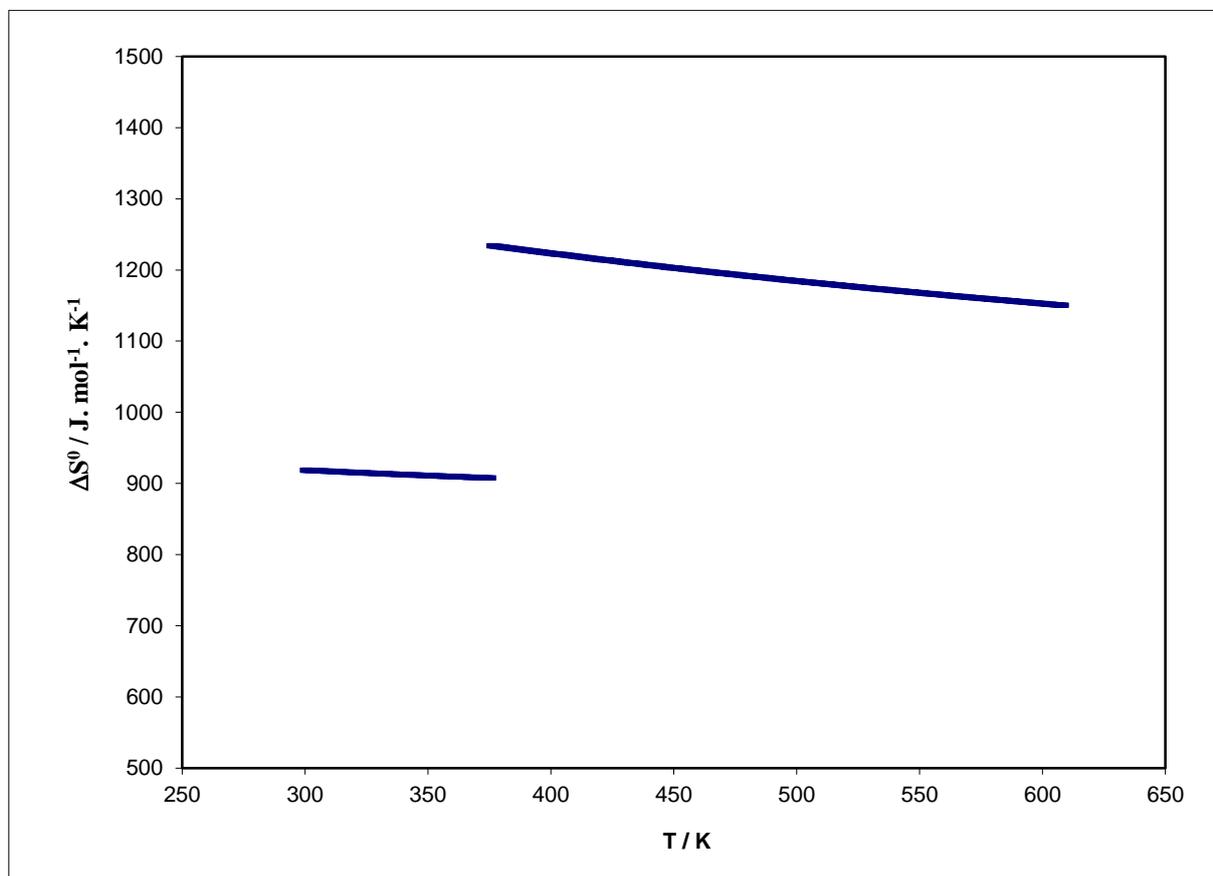


Figure 22 : Entropie standard de réaction en fonction de la température.

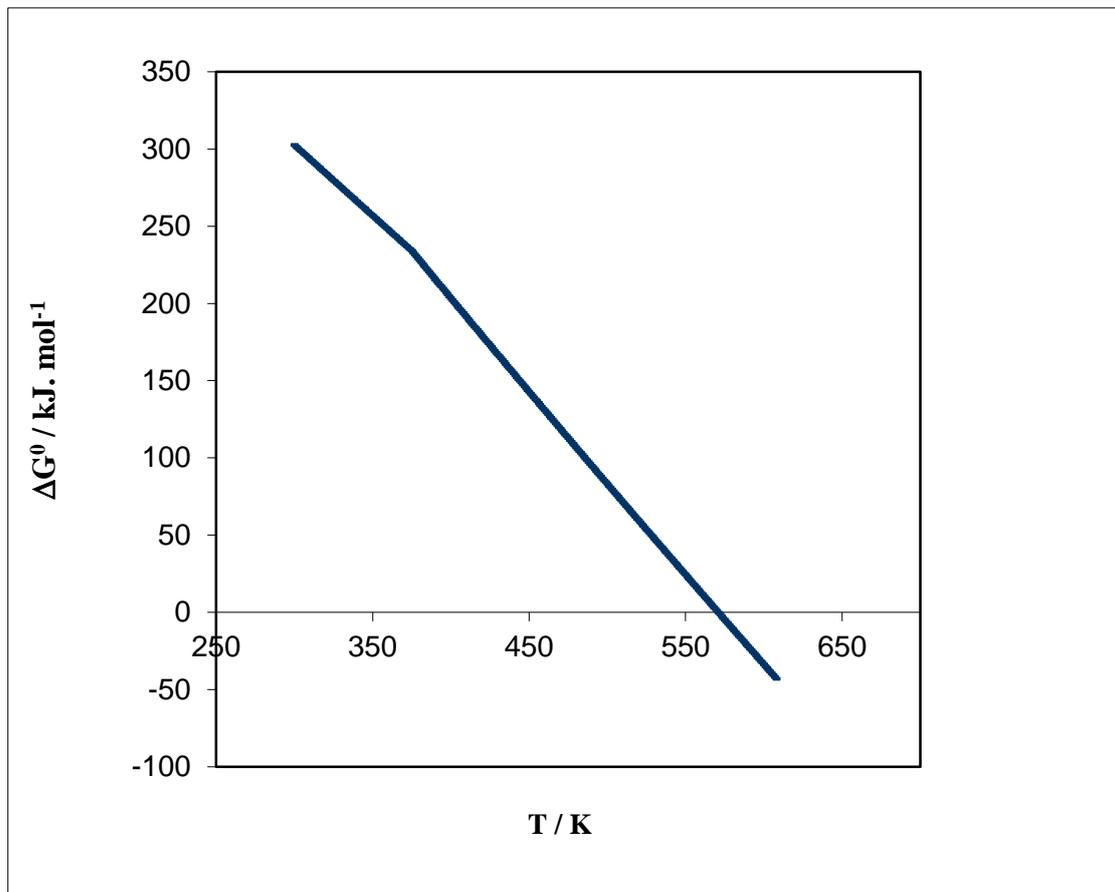


Figure 23 : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

1. 2. Caractérisation des réactifs

1. 2. 1. Analyse thermique du bromure d'ammonium NH₄Br

L'analyse thermique par TG-DTG du bromure d'ammonium NH₄Br solide permet de contrôler la pureté et étudier son comportement thermique. Les courbes TG/DTG obtenues à 10 °C/min, sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le bromure d'ammonium NH₄Br sont représentées dans la figure 24.

Le processus de décomposition thermique, montre que NH₄Br commence à perdre la masse à 179 °C et la grande perte de poids est observée vers 333,065 °C qui correspond à sa température de dégradation. On dit qu'à cette température NH₄Br sublime, c'est-à-dire que le bromure d'ammonium passe de l'état solide à l'état gazeux, en produisant deux gaz l'ammoniac NH₃ et le bromure d'hydrogène HBr selon la réaction suivante :

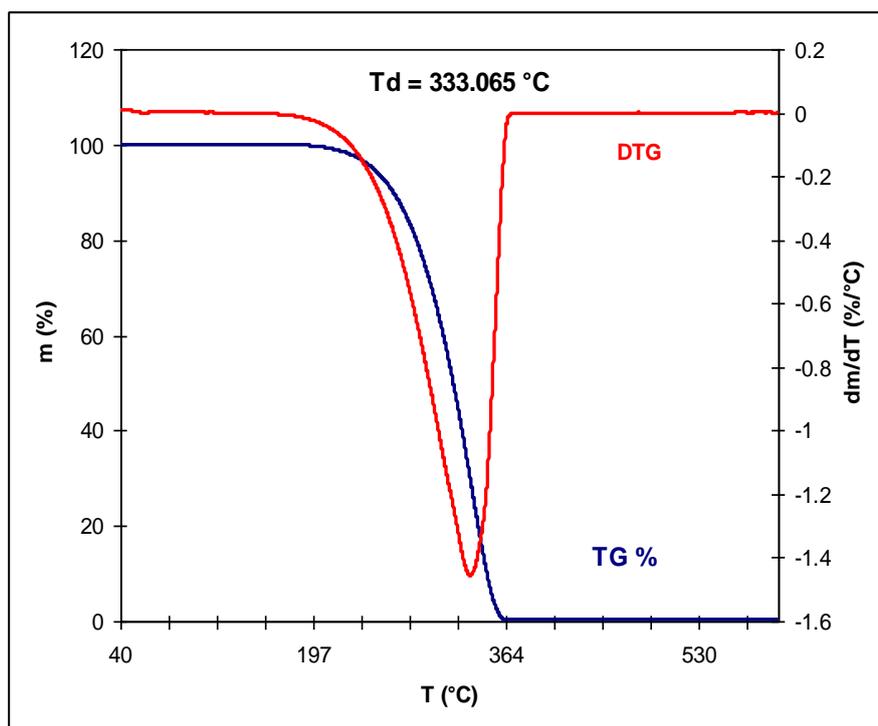


Figure 24 : Courbes de TG/DTG de bromure d'ammonium NH₄Br obtenues à 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

1. 2. 2. Analyse thermique de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3

Les courbes TG/DTG obtenues à 10 °C/min sous atmosphère d'azote pour l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 (Figure 25) montrent que l'oxyde Nd_2O_3 ne perd aucune masse durant ce processus. La masse de cet oxyde ne varie pas avec la température. Cet oxyde (Nd_2O_3) est stable, dans le domaine de température expérimentale considéré, comme dans le cas de la plupart des oxydes de lanthanides.

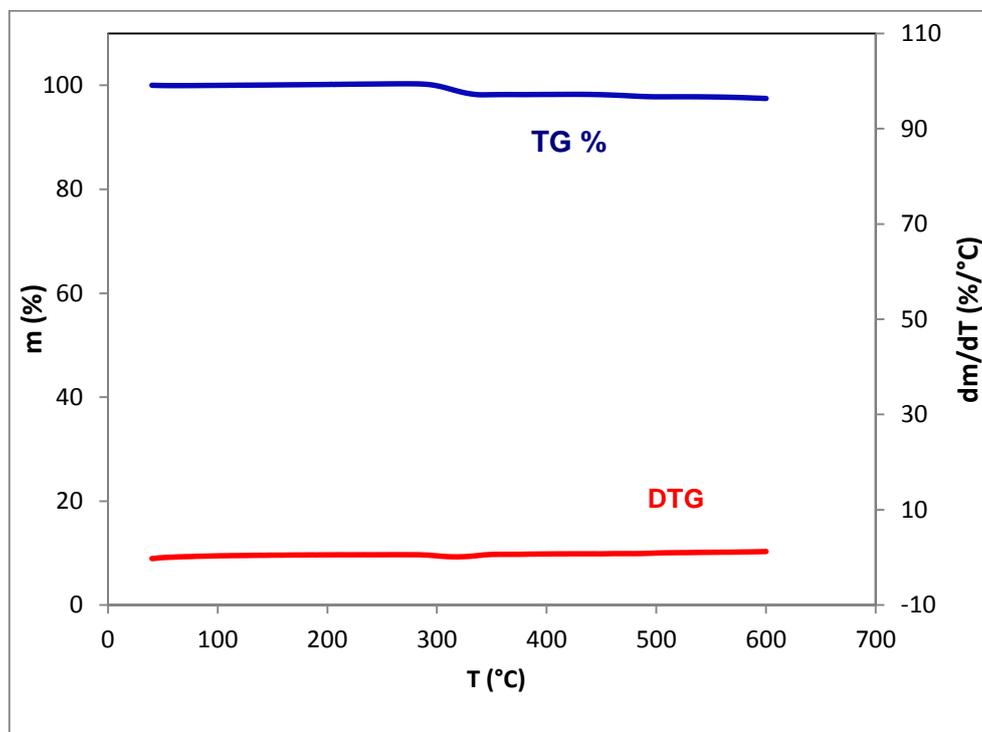


Figure 25 : Courbes de TG/DTG de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 obtenues à 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

1. 3. Détermination des conditions optimales de synthèse du tribromure de néodyme NdBr_3

La réaction de synthèse du tribromure NdBr_3 à partir de l'oxyde Nd_2O_3 par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br peut être symbolisée par l'équation bilan :



1. 3. 1. Influence du temps de contact

L'étude de l'influence du temps de contact sur le rendement de la réaction a été réalisée en faisant varier ce dernier de 0 à 120 minutes en maintenant les deux paramètres constants : proportions stœchiométriques des réactifs en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 6$ et température expérimentale $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le choix de ce premier paramètre (temps de contact) est important pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et un avoir un rendement optimal. La quantité de tribromure de néodyme obtenu à la fin de chaque expérience est déterminée par la méthode de dosage complexométrique.

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique. L'intérêt de notre étude est de déterminer les conditions opératoires permettant de l'optimiser pour s'approcher le plus près possible de 100 %. Les pertes de rendement peuvent avoir diverses origines : réactions parasites, pertes lors des diverses étapes de la synthèse (filtration, séchage, ...).

Le rendement de la réaction, noté y , est défini par :

$$y = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse de produit théorique}} \times 100 = \frac{\text{nombre de moles obtenues}}{\text{nombre de moles théoriques}} \times 100 \quad (34)$$

La masse de produit obtenu est la masse synthétisée.

La masse de produit théorique est la masse de produit correspondant à un rendement de 100 %. Elle doit donc être calculée à partir de la masse des réactifs.

Les résultats expérimentaux montrent une augmentation du rendement de la réaction en fonction du temps jusqu'à 60 min (figure 26). Au-delà, on constate que le rendement se stabilise au tour de 30 %. Le temps de contact optimal est donc $t = 60$ minutes.

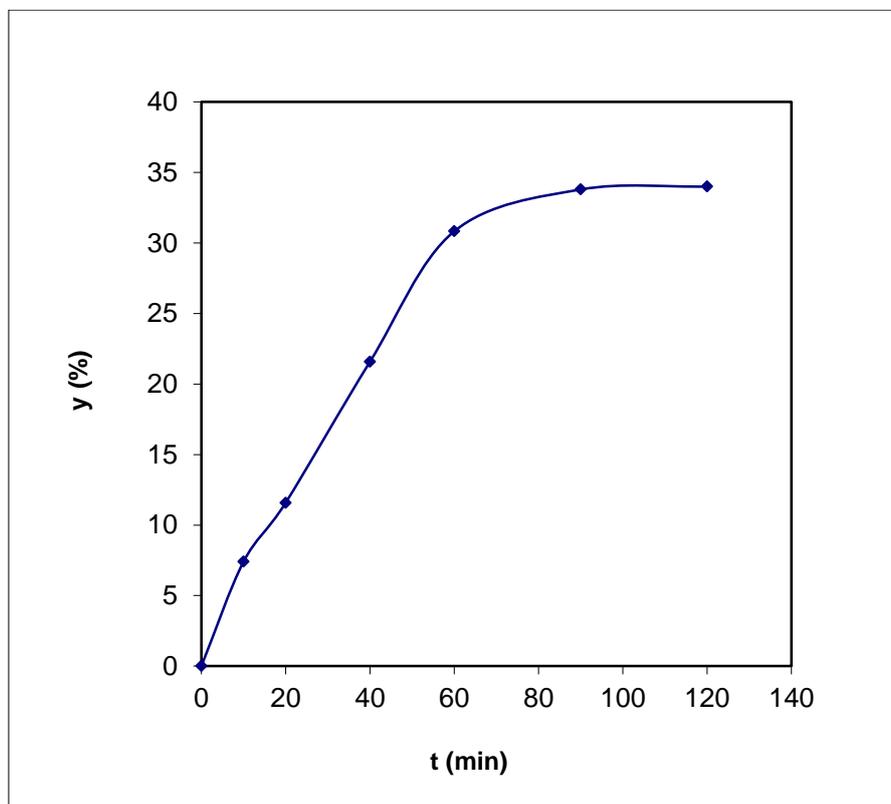


Figure 26 : Variation du rendement en fonction du temps.

1. 3. 2. Influence de la stœchiométrie

L'influence de l'excès de réactif de bromure d'ammonium NH_4Br sur le rendement de la réaction, a été étudiée en faisant varier la stœchiométrie en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 6$ jusqu'à $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 30$, en maintenant les deux autres paramètres constants ($T = 250$ °C et $t = 60$ min).

Les résultats (figure 27) indiquent une augmentation du rendement de la réaction en fonction de l'excès de la masse du réactif NH_4Br jusqu'à la composition en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$. Au-delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 46 %. Les proportions optimales sont donc en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$.

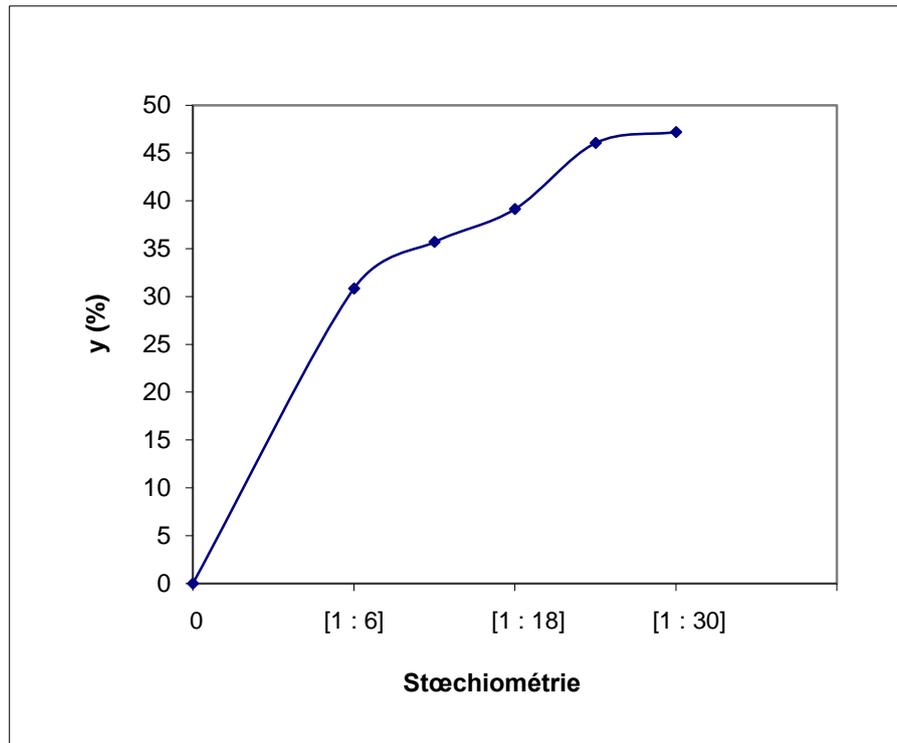


Figure 27 : Variation du rendement en fonction de la stœchiométrie.

1. 3. 3. Influence de la température

L'influence de la température sur le rendement de la réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci de 250 °C à 450 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants (stœchiométrie en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$ et $t = 60$ min).

D'après ces résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction avec la température jusqu'à 400 °C (figure 28). Au-delà, le rendement se stabilise. La température optimale est donc $T = 400$ °C pour laquelle le rendement atteint 94,79 %.

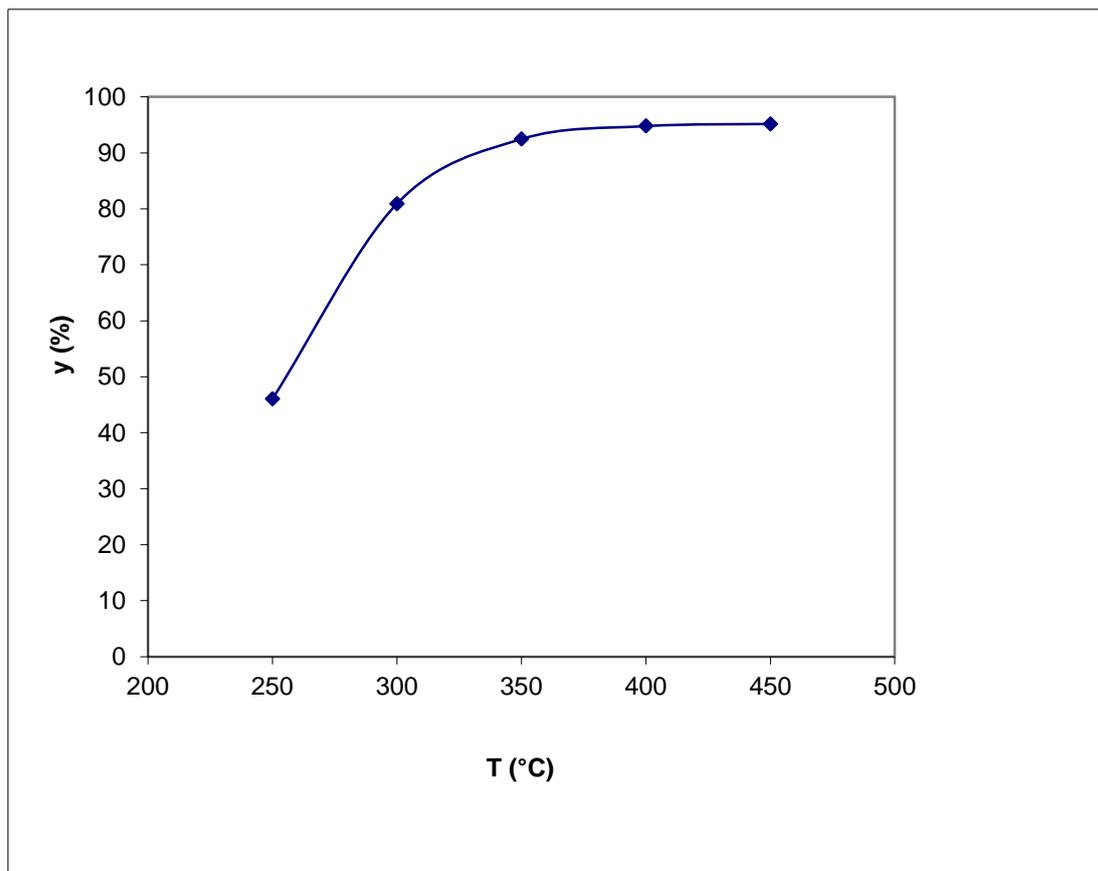


Figure 28 : Variation du rendement en fonction de la température.

Compte tenu des observations précédentes, nous pouvons conclure que les conditions optimales pour la synthèse du bromure de néodyme (III) sont les suivantes : température $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, temps de contact $t = 60$ minutes et la stœchiométrie en moles $\text{Nd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$. Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 94,79 %.

2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences

2. 1. Plan factoriel complet et rendement de la réaction

Les paramètres opératoires (z_1 , z_2 et z_3) susceptibles d'avoir une influence sur la réponse ont été retenus comme facteurs du plan 2^3 et sont respectivement : le temps, la stœchiométrie et la température. Le plan factoriel complet 2^3 avec six réplifications au point central, et donc un total de 14 expériences ont été réalisées dans cette étude. Les réplifications au centre ont été choisies pour évaluer l'écart-type de chaque paramètre et de détecter s'il y a un point d'inflexion. L'intervalle de variation de chacun de ces paramètres est présenté dans le tableau 8.

Paramètre opératoire	Niveau bas	Point central	Niveau haut
Variable réelle	-1	0	+1
Variable réduite			
z_1 : Temps (min)	10	35	60
z_2 : Stœchiométrie (Nd ₂ O ₃ / NH ₄ Br)	1/6	1/15	1/24
z_3 : Température (°C)	250	325	400

Tableau 8 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Les variables réduites (x_1 , x_2 et x_3) correspondent respectivement aux variables réelles (z_1 , z_2 et z_3) déterminées par l'application des formules de passages (1), (2) et (3).

La réponse (y) à modéliser est le rendement de la synthèse du tribromure de néodyme, calculée à partir de la relation (34). Afin de calculer l'effet de chaque facteur sur la réponse et de trouver une relation entre ces trois paramètres et le rendement de la réaction, un modèle mathématique de premier degré est associé au plan factoriel complet 2^3 représenté par l'équation :

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3 \quad (35)$$

La matrice des essais et le rendement de la réaction mesuré pour chaque essai sont donnés dans le tableau 9, avec le niveau bas (-1), le niveau haut (+1) et le point central (0).

N°	x_1	x_2	x_3	y
1	-1	-1	-1	7,401
2	1	-1	-1	30,837
3	-1	1	-1	14,995
4	1	1	-1	46,043
5	-1	-1	1	21,842
6	1	-1	1	79,764
7	-1	1	1	30,066
8	1	1	1	95,180
9	0	0	0	47,396
10	0	0	0	48,552
11	0	0	0	48,167
12	0	0	0	49,323
13	0	0	0	47,011
14	0	0	0	50,864

Tableau 9 : Matrice des essais et rendement de la réaction y mesuré pour chaque essai.

Les coefficients de l'équation de régression (b_i) sont estimés par la relation :

$$b = (X^t X)^{-1} X^t Y = X^{-1} Y \quad (36)$$

Avec :

X : la matrice de calcul des effets définis dans le tableau 9

X^t : la matrice transposante des effets

Y : la matrice colonne des réponses

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression sont regroupées dans le tableau 10.

Terme constant	Effets linéaire		
b_0	b_1	b_2	b_3
40,766	22,19	5,805	15,947

Effets d'interactions doubles et triples			
b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
1,8505	8,569	0,105	-0,0525

Tableau 10 : Valeurs des coefficients du modèle.

2. 2. Analyse statistique de l'équation de régression :

2. 2. 1. Vérification de la signification des coefficients :

La signification des coefficients de l'équation de régression (b_i) est étudiée par le test de Student [53], en calculant les coefficients de Student t_j selon l'équation :

$$t_j = \frac{|b_j|}{S_{bj}} \quad (16)$$

Où :

t_j : suit une loi normale,

b_j : est le $j^{\text{ème}}$ coefficient de l'équation de régression.

S_{bj} : est l'écart quadratique moyen qui est défini dans le cas d'un modèle du premier degré :

$$S_{bj} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (17)$$

L'ensemble des coefficients t_j sont représentés dans le tableau 11.

Terme constant	Effets linéaire		
t ₀	t ₁	t ₂	t ₃
82,3638468	44,832796	11,7284534	32,219405

Effets d'interactions doubles et triples			
t ₁₂	t ₁₃	t ₂₃	t ₁₂₃
3,73876021	17,3128539	0,21214257	-0,10607128

Tableau 11 : Coefficients du test de Student

Pour le niveau de signification $\alpha = 0,05$ et le nombre de degrés de liberté $f = (n_0 - 1) = 5$, la valeur tabulée de Student $t_\alpha(f) = 2,57$.

Si $t_j > 2,57$, cela veut dire que le coefficient en question est significativement différent de zéro, au risque α et donc la variable qui lui est associée a une influence sur la réponse.

Si $t_j < 2,57$ cela veut dire que le coefficient en question n'est pas significativement différent de zéro, au risque α et donc la variable qui lui est associée n'a pas d'influence sur la réponse.

La valeur des coefficients t_{23} et t_{123} sont inférieures à la valeur tabulée, donc les coefficients b_{23} et b_{123} n'ont pas une influence sur le rendement de la réaction et ils sont éliminés de l'équation de régression, donc notre modèle s'écrit sous la forme suivante :

$$\hat{y} = 40,766 + 22,19x_1 + 5,805x_2 + 15,947x_3 + 1,8505x_1x_2 + 8,569x_1x_3 \quad (37)$$

2. 2. 2. Validation du modèle

a) Recherche de biais de modèle

La variance résiduelle est estimée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N - \ell} = 0,055125 \quad (18)$$

La comparaison de la valeur calculée de F_1 donnée par :

$$F_1 = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} = 0,02812779 \quad (19 \text{ a})$$

à la valeur $F_{1 \text{ tabulée}}$ pour le niveau de signification α et pour $f_1 = (N - \ell)$ et $f_2 = (n_0 - 1)$ degrés de liberté est donnée par (voir annexe A) :

$$F_{1 \text{ tabulée}} = F_\alpha(f_1, f_2) = F_{0,05}(2,5) = 19,3$$

permet de confirmer l'absence de biais de notre modèle ($F_1 < F_{1 \text{ tabulée}}$).

b) Test de signification de la régression

On compare le rapport suivant :

$$F_2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (\ell - 1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N - \ell)} = 24881,721$$

à la valeur $F_{2 \text{ tabulée}}$ pour le niveau de signification α et pour $f_1 = (\ell - 1)$ et $f_2 = (N - \ell)$ degrés de liberté est donnée par (voir annexe A) :

$$F_{1 \text{ tabulée}} = F_{\alpha}(f_1, f_2) = F_{0,05}(5,2) = 5,79$$

Comme $F_2 > F_{2 \text{ tabulée}}$ on peut alors valider l'équation du modèle à 95 %.

2. 2. 3. Coefficient de détermination

Le coefficient de régression (R^2) évalue quantitativement la corrélation entre les données expérimentales et les réponses prédites. Il représente le rapport entre la variation due à la régression et la variation totale :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = 0,99998392 \quad (21)$$

La valeur de R^2 obtenue suggère un bon ajustement aux résultats expérimentaux puisque ceux-ci indique que 99,99 de la variabilité dans la réponse pourraient être expliqués par le modèle.

La valeur du coefficient de régression multiple R_{corr}^2 est calculée d'après l'équation :

$$R_{corr}^2 = R^2 - (1 - R^2) \frac{\ell - 1}{N - \ell} = 0,99994373 \quad (22)$$

Ici, la valeur de R^2 corrigée (0.99994373) est très proche de la valeur de R^2 .

2. 2. 4. Analyse des résidus

La qualité du modèle obtenu peut être évaluée par l'analyse des résidus, en traçant les valeurs de ces derniers en fonction des réponses prédites (figure 29).

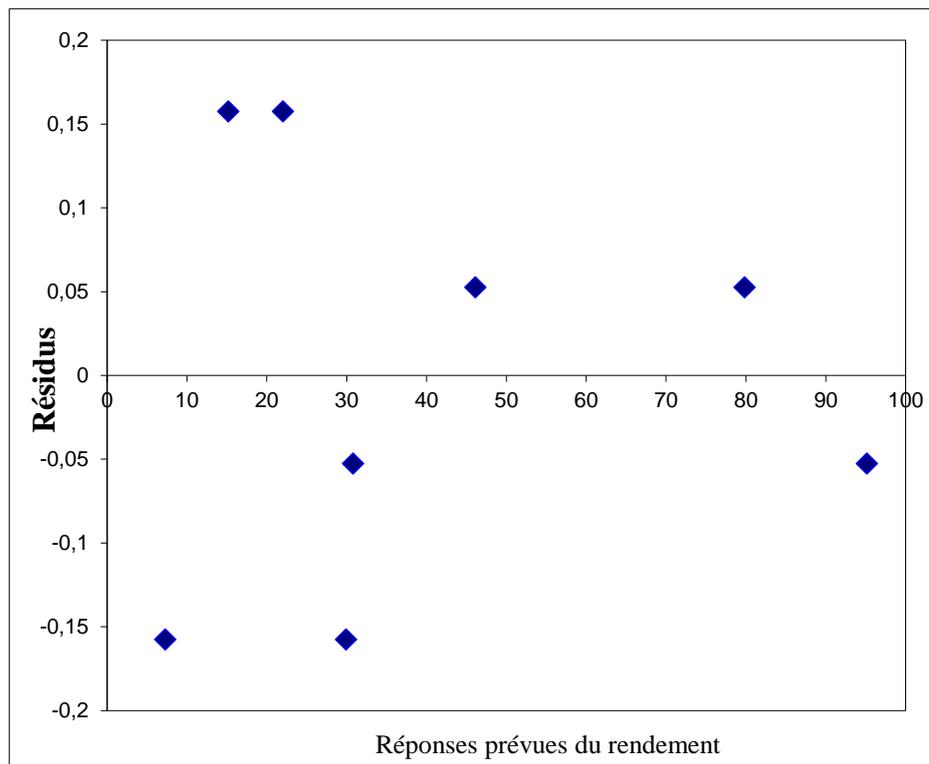


Figure 29 : Diagramme des résidus.

L'allure du graphe (figure 29) montre une distribution aléatoire des points, ce qui confirme l'inexistence d'une relation entre les réponses prédites et les résidus. Ce qui signifie que le modèle de premier degré que nous avons établi explique bien les résultats expérimentaux.

2. 2. 5. Test graphique

Un modèle qui reproduit exactement l'expérimentation, sera décrit par une droite qui passe par la majorité des points, ayant comme équation $y_{\text{exp}} = b \cdot y_{\text{theo}}$.

Si on se contente de la droite d'ajustement (figure 30) qui passe pratiquement par la majorité des points avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,99$, on peut donc confirmer l'adéquation du modèle.

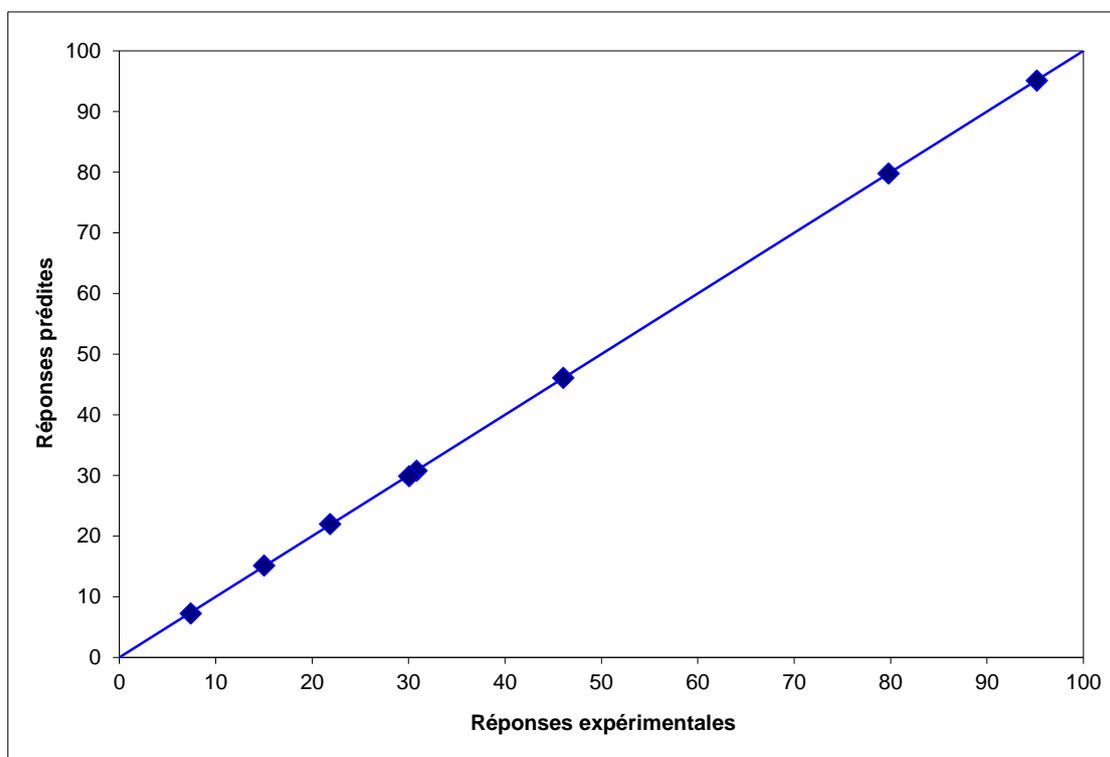
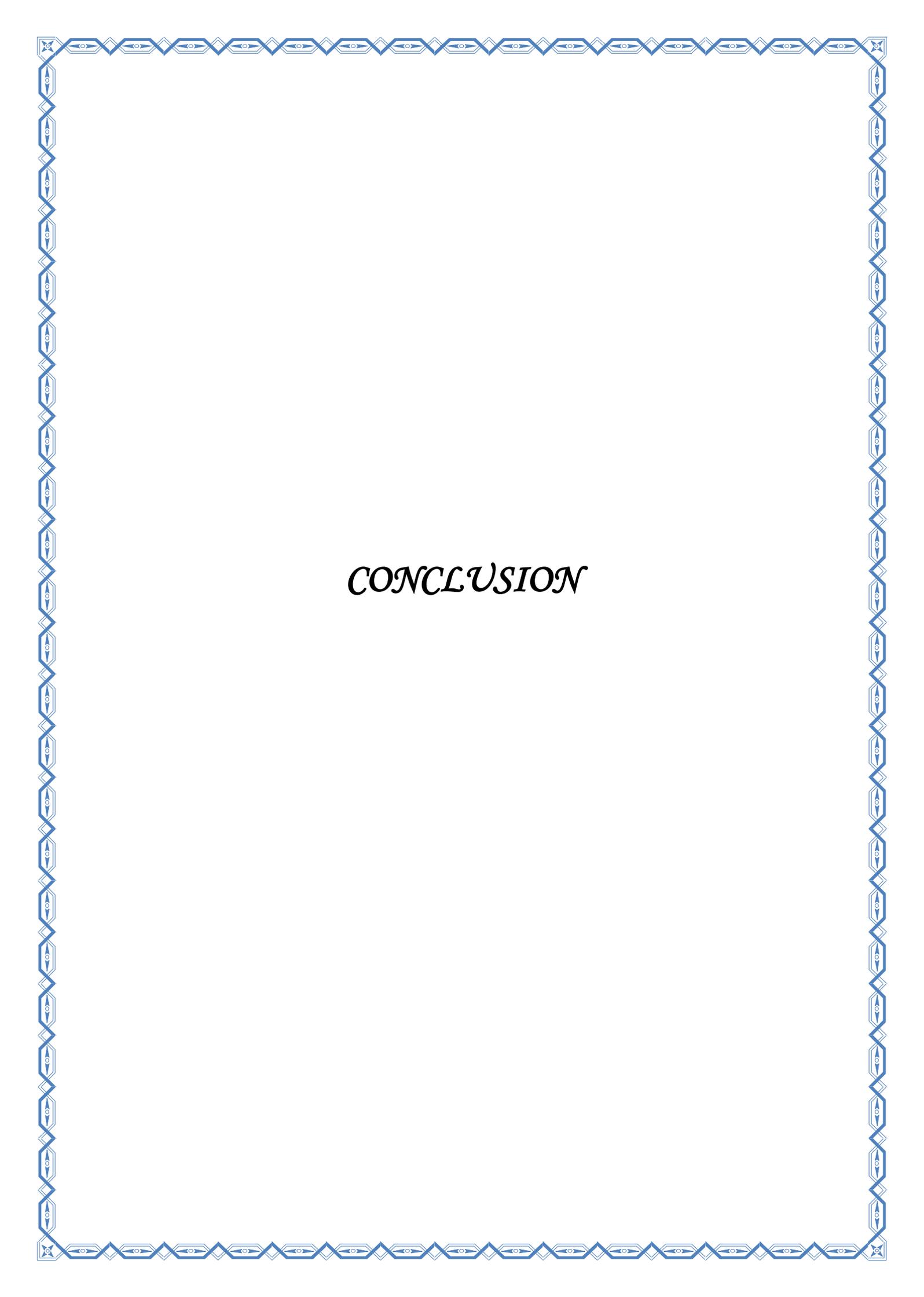


Figure 30 : Droite d'ajustements entre les réponses expérimentales et les réponses prédites.



CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons synthétisé le tribromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres physico-chimiques (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été étudiée dans ce mémoire.

Préalablement, une approche thermodynamique a été réalisée pour étudier la faisabilité de la réaction de synthèse. Le résultat du calcul montre que l'enthalpie libre standard de la réaction de synthèse du trichlorure de néodyme est positive à température ambiante. La réaction n'est donc pas favorable dans les conditions standards à température ambiante.

En faisant varier la température, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques de la température ambiante jusqu'à $T = 606 \text{ K}$ (température de sublimation de NH_4Br). Le résultat du calcul montre que la réaction est endothermique sur tout le domaine de température étudié. La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec la température. Donc l'augmentation de la température favorise la synthèse du tribromure de néodyme. Nous avons déduit une température d'inversion $T = 569 \text{ K}$, au-delà de laquelle la réaction devient favorable.

L'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction montre que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$, temps de contact $t = 60$ minutes et stœchiométrie en moles [1 : 24]. Pour laquelle le rendement de la réaction atteint 94,79 %.

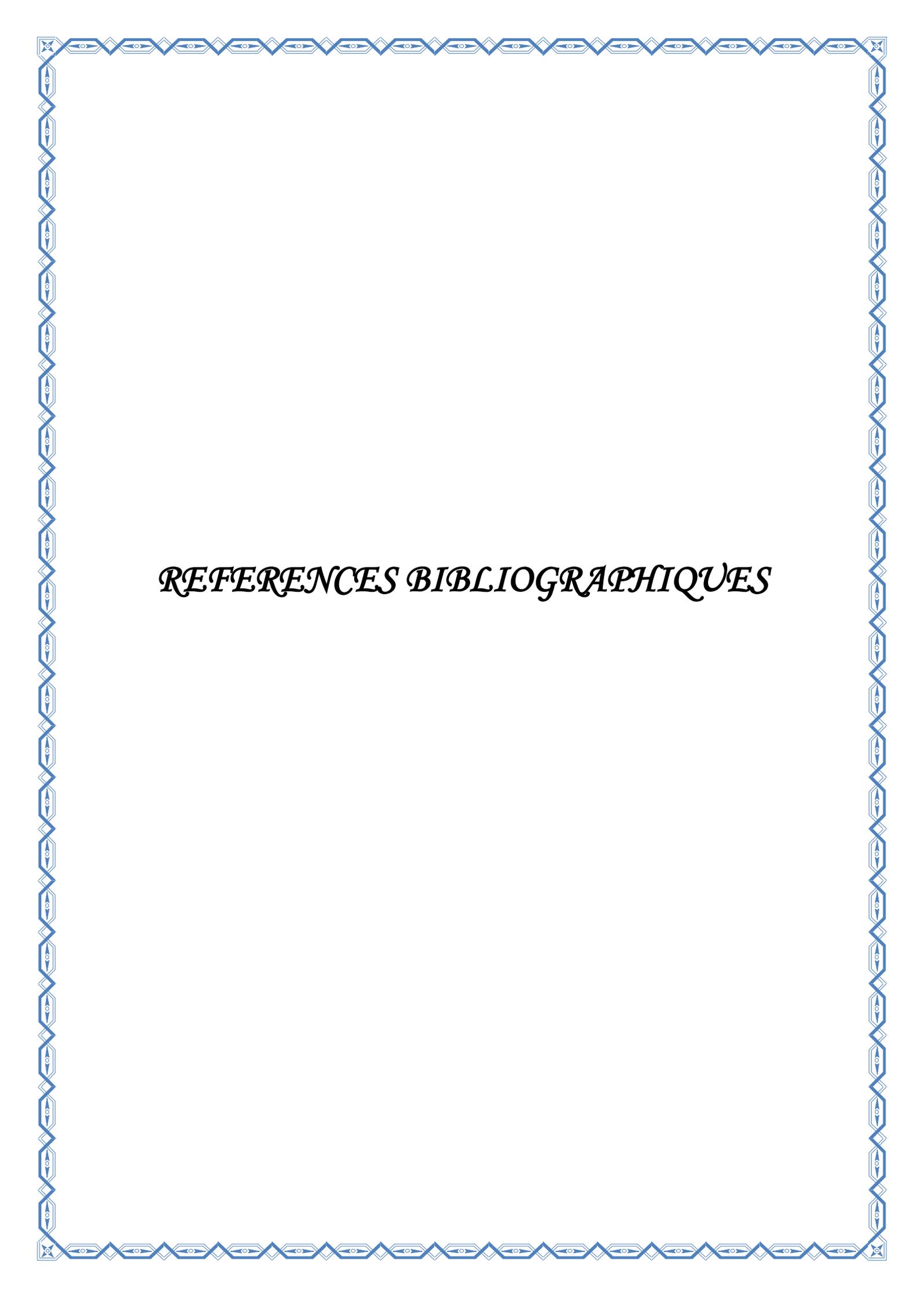
CONCLUSION

La présente étude a permis de modéliser le rendement de la réaction de synthèse de NdBr_3 par un plan factoriel complet à 2 niveaux et à trois facteurs (le temps de contact, la stœchiométrie et la température). Cette modélisation a abouti à un modèle mathématique de premier degré, qui relie la grandeur d'intérêt y aux trois paramètres opératoires choisis.

Les trois facteurs ont une influence positive sur le rendement de la réaction y . La validité de cette étude était limitée à une température comprise entre 250 et 400 ° C, une stœchiométrie comprise entre 1/6 et 1/24 et un temps de contact compris entre 10 et 60 min.

La réaction de la synthèse des halogénures de lanthanides est une opération très longue et difficile. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type LnOX par exemple (Ln = lanthanide et X = halogène).

En termes de perspectives, il serait intéressant de réaliser la distillation sous vide pour pouvoir séparer les impuretés et pouvoir ainsi synthétiser des halogénures de haute pureté pouvant être utilisés pour une étude physico-chimique et thermodynamique.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Roger Rumbu, Introduction à la Métallurgie Extractive des Terres Rares, Edition 2RA-Publishing, Sandthou R.S.A, (April 2014).
- [2] R.A. Sharma, R.A. Roge, J. Am.Ceram. Soc., 75 (9) (1992) 2484.
- [3] T. Ogawa, M. Igarashi, High Temp. Material Processes 2 (1999) 587.
- [4] S.A. Muklejohn, R. Devon.0shire, D.L. Trindel, Proc. 3rd Int. Symp. High Temp. Lamp Chemistry, J.M. Ranish, C.W. Struck Ed., (1993) 191.
- [5] Fatsiha Mendil, Madjid Berkani, Abdelmalek Zamouche and Leszek Rycerz , Comptes Rendus Chimie 16 (2013) 795 -79.
- [6] R. Perrier « Terres rares et lanthanides », janvier 2011.
- [7] FLAHAUT (J.). – Les éléments des terres rares. Masson et Cie (1969).
- [8] Alain LÉVÊQUE et Patrick MAESTRO, Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J6 630.
- [9] Marcus, Y. (1997). Ion Properties; Marcel Dekker: New York.
- [10] Greenwood, Norman N. ; Earnshaw, Alan (1984). Chemistry of the Elements. Oxford: pergamon press 1973.
- [11] ORRIS, G. J. and R. I. GRAUCH (2002). Rare earth element mines, deposits and occurrences, Open-File Report 2002-189, US Geological Survey, Reston, Va, 167 p.
- [12] CASTOR, S. B. (2008). "Rare earth deposits of North America", *Resource Geology*, Vol. 58, No. 4, p. 337-347.
- [13] JACKSON, W. D. and G. CHRISTIANSEN (1993). International strategic minerals inventory summary report: Rare Earth oxides, Circular 930-N, US Geological Survey, Reston, VA, 68 p.
- [14] McCreath, J. A., A. A. Finch, C. H. Donaldson, T. Andersen and A. Armour-Brown (2007). "Petrogenesis of pyrochlore from the Motzfeldt Centre, SW Greenland", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 71.

- [15] BGS, 2011 ; Jordens et al, **2013** ; Wubbeke 2013.
- [16] EPA, 2012 ; Jordens et al, **2013**.
- [17] BEN LAHOUCINE Nathalie, L'exploitation des terres rares au Groenland : Enjeux et risques pour l'environnement, Mémoire de fin d'étude, Université Libre de Bruxelles (**2014**).
- [18] http://www.encyclo-ecolo.com/Terres_rares.
- [19] Compte rendu présenté par MM. Claude Birraux et Christian Kert de l'audition publique du 8 mars 2011 et de la présentation des conclusions, le 21 juin **2011**.
- [20] MORRICE (C.) et WONG (M.). – Fused salt electrowinning and electrorefining of rare earth and yttrium metals. Minerals Sci. Engng. (USA), 11, no3, p. 125-36 (**1979**).
- [21] SADOWAY (D.R.). – Fused salt electrolysis of rare earth metals. Dans : Rare earths, extraction, preparation and applications, Pub. of The Minerals, Metals and Material Society, p. 345 (**1988**).
- [22] PERCHERON (A.) et ACHARD (J.C.). – Monographie sur les métaux de haute pureté. Terres rares. Tome 1, p. 104-56, Masson et Cie (**1972**).
- [23] AGARWAL (J.C.), LORETH (J.M.) et KATRAK (F.E.). – Economics of production of rare earth metal alloys. Dans : Rare earths, extraction, preparation and applications, Pub. of The Minerals, Metals and Materials Society, p. 281 (**1988**).
- [24] HIRSCHHORN (I.S.). – Commercial production of rare earth metals by Fused salt electrolysis. J. Metals (USA), p. 19-22, mars (**1968**).
- [25] F. SEON et coll. – Procédé de préparation électrolytique de terres rares ou de leurs alliages et dispositif pour la mise en œuvre de ce procédé. Rhône-Poulenc, brevet n° 184 515, 7 déc. (**1984**).
- [26] Y. BERTAUD – Procédé de préparation d'alliages-mères de fer et de néodyme par électrolyse de sels oxygénés en milieu fluorure. Aluminium Pechiney, brevet français n° 2 614 319, 21 avril (**1987**).
- [27] R. A. SHARMA et R. N. SEEFURTH – A molten salt process for producing neodymium metal. Light Metals, p. 749-55 (**1988**).

- [28] Th. GOLDSCHMIDT AG ; brevet allemand n° 2 303 697 (1973).
- [29] R. E. CECH – Cobalt-rare earth intermetallic compounds produced by calcium hybride reduction of oxides. *J. Met.*, 26 (2), p. 32-35 (1974).
- [30] Slobodan B. GADZURIC, « Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques, de transport et structurales de systèmes de bromures de lanthanides. Prédiction par méthodes statistiques de data mining », thèse de Doctorat de l'université de Provence Aix Marseille I, France (2006).
- [31] Fisher R. A. (1935). *The design of experiments*. Edinburgh: Olivier and Boyd (later editions: 1937, 1942, 1947, 1949, 1951, 1960 and 1966).
- [32] Preece D.A. (1990), R.A. Fisher and experimental design: a review. *Biometrics*, 46, 925-935.
- [33] M. Gaune-Escard, A. Bogacz, L. Rycerz, W. Szczepaniak, *Thermochim. Acta*, 236 (1994) 67 – 80.
- [34] L. Rycerz, M. Gaune-Escard, *Z. Naturforsch.*, 56a (2001) 859 – 864.
- [35] *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th edition, Rare Earth Elements, Volume 12b, Sc, Y, La-Lu, Compounds with Carbon Springer, Berlin and Heidelberg, (1994).
- [36] China Non-Ferrous Metal Industry's Foreign Engineering and Construction Co. Ltd.
- [37] MCLELLAN, B.C., CORDER, G.D., GOLEV, A., ALI, S.H., 2014. « Sustainability of the rare earth industry », *Procedia environmental Sciences*, 20, pp. 280-287.
- [38] EPA – US Environmental Protection Agency, 2012. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues, Office of Research and Development, Washington, pp. 1-1/8-1.
- [39] ALI, S.H., 2014. « Social and environmental impact of the rare earth industries », *Resources*, 3, pp. 123-134.
- [40] SCHÜLER, D., BUCHERT, M., LIU, R., DITTRICH, S., MERZ, C., 2011. Study on rare earths and their recycling, Final Report dor The Greens/EFA Group in the European Parliament, Darmstadt, 140 p.

- [41] ELAW - Environmental Law Alliance Worldwide, **2010**. Guide pour l'évaluation des EIE de projets miniers, USA, 118 p.
- [42] HAYES-LABRUTO, L., SCHILLEBEECKX, S.J.D., WORKMAN, M., SHAH, N., **2013**. « Contrasting perspectives on China's rare earths policies - Reframing the debate through a stakeholder lens ». Energy Policy, 63, pp. 55-68.
- [43] CHIN, V., FAN, S., HILL, B., KIYOTA, M., MAGASSOUBA, M., SAHA, M., SUN., C., VOORHEES, J., WANG, F., **2012**. Politics & economics of rare earths, pp. 1-1/9-35.
- [44] LIAO, C., WU, S., CHENG, F., WANG, S., LIU, Y., ZHANG, B., YAN, C., **2013**. « Clean separation technologies of rare earth resources in China ». Journal of Rare Earths, 31 (4), pp. 331-336.
- [45] STORM VAN LEEUWEN, J.W., **2014**. Uranium mining at Kvanefjeld, 23 p.
- [46] GONZALEZ, V., VIGNATI, D., LEYVAL, C., GIAMBERINI, L., **2014**. « Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? », Environmental International, 71, pp. 148-157.
- [47] J. Goupy, « Introduction aux plans des expériences », 2nd Ed Dunod, Paris (**2001**).
- [48] B. CLEMENT, « Planification et analyse statistique d'expérience », Ecole polytechnique de Montréal, département de mathématique et de génie industriel (**2004**).
- [49] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki and M. Barczak, « Adsorption of phenolic compound by activated carbon-a critical review », Chemosphere 58 (**2005**) 1049-1058.
- [50] D. Benoit, Y. Taurbier et S. Germain, « plans d'expériences, construction et analyse », Technique et documentation, Ed Lavoisier, Paris (**1994**).
- [51] J. Faucher, « les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue », Thèse de doctorat, Toulouse (**2006**).
- [52] J. Goupy, « Unconventional experimental designs theory and application », Chemometrics and intelligent laboratory systems 33 (**1996**) 3-16.
- [53] V. Kafarov, « Méthodes cybernétiques et technologie chimique », Ed MIR, Moscou (**1974**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [54] G. Sado, M. C. Sado, « les plans d'expériences de l'expérimentation à l'assurance qualité », Ed Afnor Technique (1991).
- [55] P. Ozil, « plans d'expériences : méthode de TAGUCHI », E.N.S d'Electrochimie et d'Electrometallurgie INPG, (1997).
- [56] H. Simard, « Outils technologiques en gestion de la qualité : trois exemples d'application des statistiques industrielles », Thèse de Magister, Montréal (1996).
- [57] J. Goupy, « Multilinear regression: Using SOL regression to explore the expectation space and using experimental designs to determine the best solution », Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 80 (2006) 156-166.
- [58] Talanta review « present state of complexometry –IV, determination of rare earths » (1967).
- [59] MENDHAM, DENNEY, BARNES, THOMAS. Analyse chimique quantitative de Vogel éditeur DE BOECK, collection Chimie (2006).
- [60] Violaine Philippin I « mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides (III) » thèse de doctorat, Université PARIS SUD XI (2007).
- [61] SKOOG. WEST. HOLLER « CHIMIE ANALYTIQUE » De Boeck Larcier (1997).
- [62] Fabienne Rafflegeau, François Brinon-Aiodat, chimie inorganique et générale, Dunod, Paris, (1999).
- [63] D.R. Lide, Handbook of Chemistry and Physics, 87th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, FL, USA, 2007.
- [64] R.J.M. Konings and A. Kovács, « Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths », ed. K. A. Gschneidner, Jr, J.-C. G. Bünzli and V. K. Pecharsky (Elsevier Science, Amsterdam, 2003) Vol. 33, Chap. 213, p. 157.

Table de Fischer[1-2]

Valeurs des 95 ièmes centiles (niveaux 0,05)

 $F_{0,95}$ pour la distribution F V_1 degrés de liberté au numérateur V_2 degrés de liberté au dénominateur

$V_1 \rightarrow$ $V_2 \downarrow$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	246	248	249	250	251	252	253	254
2	18,5	19,00	19,2	19,20	19,3	19,3	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,4	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5	19,5
3	10,1	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,7	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,86	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,62	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,94	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,51	3,44	3,41	3,38	3,34	3,3	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,22	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,01	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,85	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,72	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,8	2,75	2,69	2,62	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,53	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,7	2,65	2,60	2,53	2,46	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,40	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,35	2,28	2,24	2,19	2,15	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,31	2,23	2,19	2,15	2,1	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,27	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,23	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,20	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,18	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,15	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,13	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,11	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,09	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,07	1,99	1,95	1,9	1,85	1,8	1,75	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,2	2,13	2,06	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,04	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,03	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,01	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,92	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,84	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,75	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25
∞	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,67	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00

Table de Student

Unilatéral	0,01	0,05	0,025	0,01	0,005
Bilatéral	0,20	0,10	0,05	0,02	0,01
1	3,08	6,31	12,7	31,8	63,7
2	1,89	2,92	4,30	6,97	9,92
3	1,64	2,35	3,18	4,54	5,84
4	1,53	2,13	2,78	3,75	4,60
5	1,48	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,44	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,42	1,90	(2,37)	3,00	3,50
8	1,40	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,38	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,37	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,36	1,80	2,20	2,72	3,10
12	1,36	1,78	2,18	2,68	3,06
13	1,35	1,77	2,16	2,65	3,01
14	1,35	1,76	2,15	2,62	2,98
15	1,34	1,75	2,13	2,60	2,95
16	1,34	1,75	2,12	2,58	2,92
17	1,33	1,74	2,11	2,57	2,90
18	1,33	1,73	2,10	2,55	2,88
19	1,33	1,73	2,09	2,54	2,86
20	1,33	1,73	2,09	2,53	2,85
21	1,32	1,72	2,08	2,52	2,83
22	1,32	1,72	2,07	2,51	2,82
23	1,32	1,71	2,07	2,50	2,81
24	1,32	1,71	2,06	2,49	2,80
25	1,32	1,71	2,06	2,49	2,79
26	1,32	1,71	2,06	2,48	2,78
27	1,31	1,70	2,05	2,47	2,77
28	1,31	1,70	2,05	2,47	2,76
29	1,31	1,70	2,05	2,46	2,76
30	1,31	1,70	2,04	2,46	2,75
40	1,30	1,68	2,02	2,42	2,70
∞	1,28	1,65	1,96	2,33	2,58

LISTE DES TABLEAUX

La liste des tableaux

Tableau 1 : Les éléments des terres rares.....	04
Tableau 2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents, ainsi que leurs états d'oxydations.....	06
Tableau 3 : Méthodes de préparation des métaux de terres rares.....	19
Tableau 4 : Les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs utilisés.....	52
Tableau 5 : Les produits chimiques utilisés.....	56
Tableau 6 : Grandeurs thermodynamiques de référence.....	59
Tableau 7 : Grandeurs thermodynamiques standard.....	63
Tableau 8 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.....	73
Tableau 9 : Matrice des expériences.....	74
Tableau 10 : Valeurs des coefficients du modèle.....	75
Tableau 11 : Valeurs des t_j du test de Student.....	76

LISTE DES FIGURES

La liste des figures

Figure 1 : Mine de Mountain Pass, Californie. Gisement d'origine magmatique : Carbonatâtes Colloque.....	10
Figure 2 : Gisement hydrothermal de Bayan Obo, Chine.....	10
Figure 3 : Répartition mondiale des éléments terres rares (US Department of Energy, 2011).....	12
Figure 4 : Réserves mondiales de terres rares en 2013 (USGS, 2014).....	13
Figure 5 : Production mondiale de minerai de terres rares en 2008 (%).....	14
Figure 6 : Production mondiale d'oxydes de terres rares, 1950-2000.....	14
Figure 7 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.....	16
Figure 8 : Schéma du procédé Molycorp de traitement de la bastnaésite.....	18
Figure 9 : Système d'éclairage trichromatique, la lumière du jour est reproduite par l'addition des trois émissions fondamentales autour de 450, de 550- et 610 nm; courbe standard d'efficacité lumineuse ; ---- émission d'un mélange trichromatique: $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ $GdBO_3:Tb^{3+}$ et $Y_2O_3:Eu^{3+}$; émission de l'halophosphate $Ca_5(PO_4)_3Cl:Sb, Mn$ également utilisé.....	22
Figure 10 : Conversion des polluants en fonction du rapport A/F.....	24
Figure 11 : Performances comparées des aimants industriels.....	25
Figure 12 : Risques environnementaux associés aux différentes étapes de production des terres rares. Les éclairs rouges représentent les principaux risques, et leur taille indique la dangerosité de ces risques.....	32
Figure 13 : Variables centrées réduites.....	40
Figure 14 : Dispositif expérimental de la synthèse de tri-bromure de néodyme.....	49
Figure 15 : Oxyde de néodyme (Nd_2O_3) en poudre.....	52
Figure 16 : Bromure d'ammonium (NH_4Br).....	52

LISTE DES FIGURES

Figure 17 : Le dispositif pour le titrage complexométrique.....	54
Figure 18 : Structure de l'EDTA.....	55
Figure 19 : Structure de l'orange de xylénol.....	56
Figure 20 : Titrage complexométrique.....	57
Figure 21 : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.....	64
Figure 22 : Entropie standard de réaction en fonction de la température.....	65
Figure 23 : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.....	66
Figure 24 : Courbes de TG/DTG de bromure d'ammonium NH_4Br obtenues à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.....	67
Figure 25: Courbes de TG/DTG de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 obtenues à $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ sous atmosphère d'azote.....	68
Figure 26 : Variation du rendement en fonction du temps.....	70
Figure 27: Variation du rendement en fonction de la stœchiométrie.....	71
Figure 28: Variation du rendement en fonction de la température.....	72
Figure 29 : Comparaison entre les valeurs des réponses prédites et celles données par l'expérience.....	79
Figure 30 : Diagramme des résidus.....	80

Liste des abréviations

X_1, X_2, \dots, X_k : Variables centrées réduites ou variables codées.

Z_1, Z_2, \dots, Z_k : Facteurs contrôlés (variables réelles).

$Z^{\circ}_1, Z^{\circ}_2, \dots, Z^{\circ}_k$: Variables réelles correspondantes au centre du plan ou parfois niveau fondamental.

ΔZ_j : Unité ou intervalle de variation suivant l'axe des Z_j .

Z_{\min} : Valeur minimale de la variation réelle.

Z_{\max} : Valeur maximale de la variation réelle.

b_0 : terme constant de l'équation de régression.

b_j : effets linéaires.

b_{u_j} : effets d'interactions.

b_{j_j} : effets quadratiques.

n_f : nombre d'essais d'un plan factoriel complet 2^k .

n_0 : nombre d'essais au centre du domaine.

y : réponse expérimentale.

\bar{Y} : réponse prédite.

S^2_{rep} : la variance de reproductibilité.

$S^2_{\text{rés}}$: la variance résiduelle.

R^2 : le coefficient de détermination.

R^2_{corr} : le coefficient de détermination corrigé.

C_1 : la concentration de l'EDTA (0,01M).

V_1 : le volume de l'EDTA versé au point d'équivalence.

C_2 : la concentration de la solution de tribromure de néodyme NdBr_3 .

V_2 : le volume de la solution de trichlorure de néodyme NdBr_3 .

LISTE DES ABREVIATIONS

TG : la thermogravimétrie.

ATD : l'analyse thermique différentielle.

EDTA : l'acide éthylènediamine tétraacétique.

$\Delta_r H_T^0$: l'enthalpie standard de réaction.

$\Delta_r S_T^0$: l'entropie standard de réaction.

$\Delta_r G_T^0$: l'enthalpie libre standard de réaction.

C_p^0 : capacité calorifique.

$\Delta_{vap} H^0$: Enthalpie molaire de vaporisation.

Résumé

Dans ce travail nous avons synthétisé le tri-bromure de néodyme NdBr_3 à partir de l'oxyde de néodyme Nd_2O_3 et par voie sèche en présence du bromure d'ammonium NH_4Br . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des tri-halogénures. Cette étude comporte la mise en place d'une installation complète pour la synthèse d'halogénures de lanthanides par voie sèche (sous gaz inerte). Les réactifs utilisés dans la réaction de synthèse, sont caractérisés par une technique d'analyse à savoir : l'analyse thermique (ATG-DTG). Cette technique d'analyse nous a permis de contrôler la pureté, déterminer certaines propriétés physico-chimiques et le comportement thermique des réactifs de départ. La qualité du produit synthétisé NdBr_3 a été déterminée en utilisant la méthode de titrage complexométrique. L'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée. Les résultats montrent que les paramètres de réaction de synthèse optimale sont : température $T=400^\circ\text{C}$, temps de contact $t=60$ minutes et stœchiométrie en mole [1 : 24]. Pour laquelle le rendement de la réaction 94,79 %.

La présente étude a permis de modéliser le rendement de la réaction de synthèse de NdBr_3 par un plan factoriel complet à 2 niveaux et à trois facteurs. Cette modélisation a abouti à un modèle mathématique de premier degré, qui relie la grandeur d'intérêt y aux trois paramètres opératoires choisis. Les trois facteurs ont une influence positive sur le rendement de la réaction y .

La validité de cette étude était limitée à une température comprise entre 250 et 400 ° C, une stœchiométrie comprise entre 1/6 et 1/24 et un temps de contact compris entre 10 et 60 min.