



## Mémoire de Master

Présenté par :

- BELHADJ Hanane.
- BELKACEMI Sabrina.

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Analyses chimiques*

**Thème :**

**Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de lanthane par voie sèche.**

**Soutenu le : 18/06/2017**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
BERKANI Madjid	Chimie	Président
HAROUNE Salima	Technologie	Examinatrice
BOUNOURI Yassine	Chimie	Encadreur
ZAMOUCHE Abdelmalek	Génie des procédés	Co-encadreur

**2016-2017**



*Au nom d'Allah le tout puissant qui nous a accordé force et patience pour accomplir ce travail.*

*On tient à exprimer nos vifs remerciements pour notre encadreur M' Bounouri Fassine et Co - encadreur M' Lamouche d'avoir accepté de nous encadrer pour notre projet de fin d'études, ainsi que pour leurs précieux conseils et remarquables aides.*

*Ainsi qu'au Directeur du Laboratoire de Physico - chimie des Matériaux et Catalyse M' Soualah et L'ingénieur du laboratoire M' Bouhali qui nous ont accueillis et guidés au Laboratoire de thermodynamique.*

*Sans oublier, nos sincères remerciements à tous les membres de jury.*

*Enfin, nous remercions tout particulièrement nos parents et tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à élaborer ce travail.*

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

## Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à :*

❖ *Ma très chère mère, qui m'a tant aidé avec son soutien, elle est ma source de courage et de patience à qui j'exprime toute ma reconnaissance.*

❖ *Mon très cher père pour sa patience et sa compréhension.*

❖ *Mes frères : YANICE, AMINE, CHAFAA et YOUNSE.*

❖ *Ma sœur LYDIA et son marie et sa petite fille.*

❖ *Mes tantes et mes oncles.*

❖ *Mes cousins, cousines.*

❖ *Mon binôme Hanane.*

❖ *Ma grande mère.*

❖ *Mes amies.*

*SABRINA*

## *Dédicace*

*J'ai le plaisir et l'honneur de dédier ce modeste travail à tous ceux qui me sont chers.*

*A ma très chère mère, ta prière et ta bénédiction m'a été d'un grand secours pour mener à bien mes études.*

*A mon père pour ses sacrifices et ses encouragements.*

*A ma grand-mère pour qui je souhaite une longue vie pleine de santé.*

*A mes trois frères : Faiz, Oulid et Fouad auxquels je souhaite la réussite dans leurs vies.*

*A mes très chères sœurs : Souad et Yassmina.*

*A mon marie Elyacine.*

*A mes tantes, mes oncles, mes cousins, cousines ainsi que toutes leurs familles.*

*A mes chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables : Sonia, Madjeda, Tinhinane et Hamida.*

*A mon binôme Sabrina.*

*A tous mes camarades de la promotion 2017.*

*Hanane*

# Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

**Introduction** ..... 1

## Chapitre I : Etude bibliographique

### Partie 1-Généralités sur les lanthanides

I.1. Présentation des terres rares .....	3
I.1.2. Classification des terres rares .....	4
I.1.3. Les oxydes des terres rares .....	5
I.1.4. Les principales propriétés caractéristiques des terres rares .....	5
I.1.4.1. Configuration électronique des lanthanides .....	5
I.1.4.2. Le degré d'oxydation des lanthanides .....	7
I.1.4.3. Rayons ioniques et atomiques des lanthanides .....	8
I.1.4.4. Magnétisme.....	8
I.1.4.5. La luminescence .....	9
I.1.4.6. La densité.....	9
I.1.5. Les principaux minerais des terres rares et leurs extractions .....	9
I.1.6. Méthodes classiques de séparation et de purification des terres rares.....	13
I.1.6.1. Oxydation sélective et réduction sélective .....	14
I.1.6. 2. La cristallisation fractionnée.....	14
I.1.6. 3. L'échange d'ions.....	14
I.1.6. 4. Extraction par solvant.....	15
I.1.7. Applications des terres rares .....	16
I.1.7. 1.Applications liées aux propriétés optiques .....	16
I.1.7. 2.Applications liées aux propriétés chimiques et structurales .....	17
I.1.7. 2.1. Les applications catalytiques .....	17
I.1.7. 2.2. Les applications dans l'industrie du verre .....	17
I.1.7. 2.3. Les applications dans l'industrie des céramiques .....	18
I.1.7. 2.4. Les applications en métallurgie .....	19
I.1.7. 3.Les applications liées aux propriétés magnétiques .....	19

I.1.7. 4.Applications liées aux propriétés nucléaires .....	19
I.1.7. 5.Applications liées aux propriétés électroniques .....	20
I.1.8. Production de terres rares .....	22
I.1.9. Le monopole chinois.....	22

### **Partie 2-les halogénures de lanthanides**

I.2.1.Aperçu sur les halogénures de lanthanides .....	25
I.2.2. Application des halogénures de lanthanides .....	25
I.2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides .....	26
I. 2.4 Le tribromure de lanthane .....	27

### **Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales**

II.1. Synthèse de tribromure de lanthane $LaBr_3$ par voie sèche .....	28
II.1.1. Analyse chimique par complexation des ions lanthane .....	28
II.1.2. Les paramètres étudiés .....	28
II.1.3. Matériels et réactifs utilisés .....	28
II.1.3. 1. Matériels utilisés pour la synthèse de $LaBr_3$ .....	28
II.1.3. 2. Réactifs utilisés pour la synthèse de $LaBr_3$ .....	30
II.1. 3. 3. Matériels utilisés pour le dosage complexométrique .....	31
II.1. 3. 4. Les réactifs utilisés pour le dosage complexométrique.....	32
II.2. Démarche expérimentale .....	34
II.3. Caractérisation des réactifs par (ATG –ATD) .....	35
II.4. Grandeurs thermodynamiques .....	35

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

III.1. Aspect thermodynamique de la réaction .....	37
III.2. Caractérisation des réactifs .....	43
III.2.1. Analyse thermique de bromure d'ammonium $NH_4Br$ .....	43
III.2.2. Analyse thermique de l'oxyde de lanthane $La_2O_3$ .....	44
III.3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse .....	44
III.3.1. Influence du temps de contact .....	44
III.3.2. Influence de la stœchiométrie .....	46
III.3.3. Influence de la température .....	48

<b>Conclusion</b> .....	50
-------------------------	----

### **Référence bibliographique**



## Liste des figures

<b>Figure 1:</b> Position des terres rares dans le tableau périodique .....	3
<b>Figure 2 :</b> Abondance des terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre .....	4
<b>Figure 3 :</b> La monazite .....	10
<b>Figure 4 :</b> Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite .....	11
<b>Figure 5 :</b> la bastnaésite .....	11
<b>Figure 6:</b> schéma du procédé du Molycorp de traitement de la bastnaésite .....	12
<b>Figure 7:</b> le xénotime .....	13
<b>Figure 8 :</b> Répartition du tonnage de terres rares par domaine d'application 2010 .....	20
<b>Figure 9 :</b> Dispositif expérimentale de la synthèse de tribromure de lanthane .....	29
<b>Figure 10 :</b> Le dispositif pour le titrage complexométrique .....	32
<b>Figure 11 :</b> Structure de l'EDTA .....	32
<b>Figure 12 :</b> Structure de l'orange de xylénol .....	33
<b>Figure 13 :</b> couleurs de la solution avant et après titrage. ....	34
<b>Figure 14:</b> Enthalpie standard de réaction en fonction de la température .....	41
<b>Figure 15 :</b> Entropie standard de réaction en fonction de la température .....	42
<b>Figure 16:</b> Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température .....	42
<b>Figure 17 :</b> Courbes de TG/DTG de bromure d'ammonium $NH_4Br$ obtenues à 10°C/min sous atmosphère d'azote.....	43
<b>Figure18 :</b> Rendement de la réaction en fonction du temps de contact.....	46
<b>Figure 19 :</b> Rendement de la réaction en fonction de la stœchiométrie .....	47
<b>Figure 20 :</b> Rendement de la réaction en fonction de la température. ....	49

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Configurations électroniques d'atomes et ions trivalents des lanthanides .....	7
<b>Tableau 2</b> : Rayon ionique trivalent en coordinence VI .....	8
<b>Tableau 3</b> : Principales utilisations des différents éléments de terres rares .....	21
<b>Tableau 4</b> : Les propriétés physico-chimique de l'oxyde de lanthane et de bromure d'ammonium	31
<b>Tableau 5</b> : Caractéristiques des produits utilisés .....	33
<b>Tableau 6</b> : Grandeur thermodynamique de référence .....	36
<b>Tableau 7</b> : Grandeurs thermodynamiques standard à $T = 298 \text{ K}$ .....	40
<b>Tableau 8</b> : Influence de temps de contact .....	45
<b>Tableau 9</b> : Influence de stœchiométrie .....	47
<b>Tableau 10</b> : Influence de la température .....	48

## Liste des abréviations :

**EDTA** : l'acide éthylène diamine tétra acétique.

**pH** : potentiel hydrogène.

**ATD** : Analyse Thermique Différentielle.

**ATG**: Analyse Thermogravimétrie.

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

$S^\circ$  : Entropie molaire standard.

$\Delta_f H^\circ$  : Enthalpie molaire standard de formation.

$C_p^\circ$  : Capacité calorifique.

$\Delta_r H^\circ$  : Enthalpie standard de réaction.

$\Delta_r S^\circ$  : Entropie standard de réaction.

$\Delta_r G^\circ$  : Enthalpie libre standard de réaction.

**IRM** :Imagerie par résonance magnétique.

**PTC** : Coefficients de température positifs.

**OMC** : Organisation Mondiale du Commerce.

# **Introduction**

### Introduction

Les terres rares, pour de nombreuses personnes, ce terme n'évoque rien. Pourtant, elles font partie de notre quotidien à tous, elles sont présentes dans de nombreuses applications telles que les téléphones portables, les ordinateurs, les téléviseurs à écran plat, les voitures hybrides ou les ampoules basse consommation [1].

Ces éléments ont également été d'un intérêt de longue date pour les géologues en tant qu'outils pour favoriser la recherche scientifique sur l'origine des roches et des minerais et dans le comportement chimique des eaux océaniques.

Au cours des dernières années, la variété des applications de haute technologie des éléments des terres rares s'est développée, en particulier dans les technologies à faible teneur en carbone, et la demande pour elles a augmenté rapidement avec une tendance qui devrait se poursuivre. Dans le même temps, il existe une préoccupation internationale concernant la sécurité de leur offre future, leurs coûts et les répercussions que cela pourrait avoir [2] .

Au niveau des applications, toute la spécificité des terres rares tient dans leur structure électronique particulière qui induit des propriétés chimiques, structurales et physiques uniques. Ces propriétés sont mises à profit dans des applications industrielles aussi variées que sophistiquées : Métallurgie, catalyse, verre, optique, céramique, luminescence, magnétisme et électronique [2] .

Le spectre étendu des applications technologiques de ces composés nécessite la connaissance fondamentale de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leurs propriétés thermodynamiques.

Ces éléments sont parfois utilisés sous forme d'halogénure ( $\text{LnX}_2$ ,  $\text{LnX}_3$  ou  $\text{LnX}_4$ ), Ces sel hygroscopiques disponibles dans le commerce contiennent toujours un peu d'eau et ne peuvent pas être utilisés pour une étude thermodynamique et physico-chimique, qui nécessite un degré de pureté très élevé. La synthèse de ces sels est donc l'étape préalable à franchir [3,4], et les paramètres de synthèse de ces halogénures (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 lanthane par la méthode sèche à partir de l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) et du bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$ , par la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte. L'influence de quelques paramètres

physico-chimiques (temps de contact, composition chimique et température) sur le rendement de la réaction a été ainsi étudiée. Ce travail est divisé en trois chapitres :

-Le premier chapitre est une étude bibliographique sur les terres rares et les halogénures de terre rares.

-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 de nos résultats expérimentaux et leurs discussions.

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**

## CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

**Partie 1-Généralités sur les lanthanides :****I.1.1. Présentation des terres rares :**

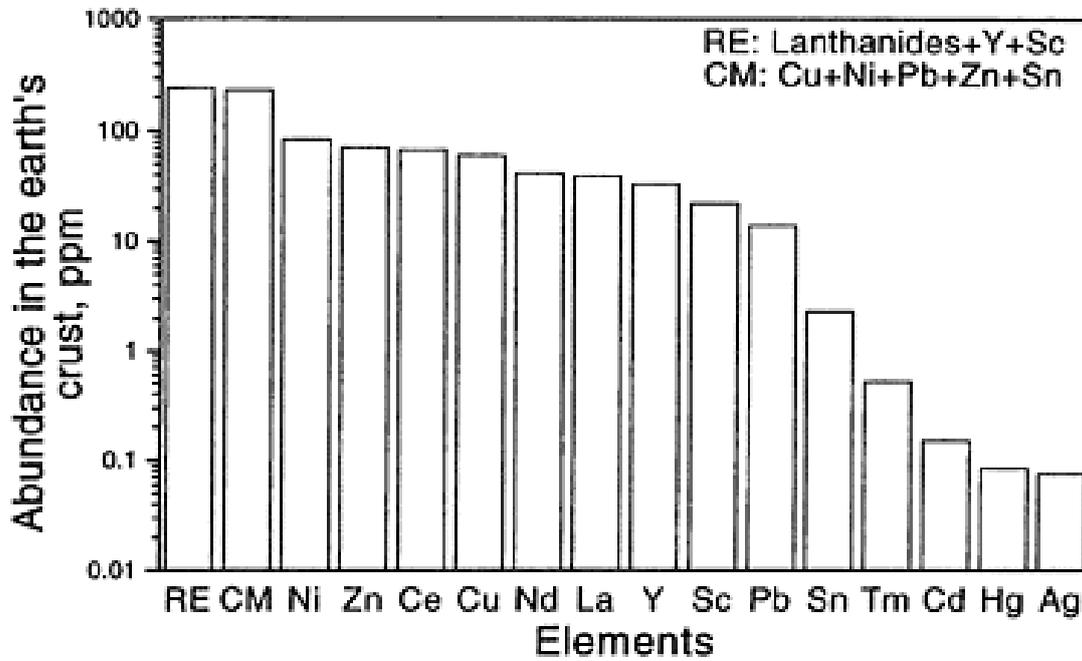
Les terres rares représentent le groupe des lanthanides (noté de façon générique Ln) constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de  $Z=57$  (lanthane) au  $Z=71$  (lutécium), situé tous dans la même ligne de tableau périodique, auquel on ajout l'yttrium (y) et le scandium (Sc) du fait des propriétés chimiques voisines. Ils se trouvent pratiquement toujours associés dans leurs gisements dans la nature.

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
Lanthanides																		
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides																		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

**Figure 1 :** Position des terres rares dans le tableau périodique.

Contrairement à leur dénomination, les terres rares sont des éléments assez répandus, avec une concentration globale dans la croûte terrestre qui est de l'ordre de 0,016 %, elles sont dix fois plus disponibles que le plomb et cent fois plus fréquentes que l'argent [5], cela signifie que la dénomination des terres rares est critiquable, car elle est doublement impropre. D'une part, le terme « terre » a toujours été utilisé par les anciens chimistes pour désigner des oxydes basiques, insolubles dans l'eau [6] et d'autre part, bien que peu abondants, ces minerais ne sont pas aussi rares que leur nom laisse penser, beaucoup moins que les métaux précieux (or, platine, iridium) [2,7].

Aujourd'hui ces éléments sont essentiels dans la fabrication de produits de hautes technologies tels que les véhicules électriques, les éoliennes, les panneaux solaires photovoltaïques. La figure 2 représente l'abondance des terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre [8].



**Figure 2 :** Abondance des terres rares et de certains éléments communs dans la croûte terrestre.

### I.1.2. Classification des terres rares :

On distingue deux types de classification :

La première classification est basée sur certaines propriétés physiques (magnétisme des ions) et chimiques (solubilité de leurs sulfates), elle divise les lanthanides en deux sous-groupes :

- ✓ Le sous-groupe du cérium, qui rassemble le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhéum et le samarium (éléments de numéro atomique  $Z = 57$  à  $63$ ), appelé également « *Terres cériques* », qui ont un rayon ionique relativement large comparable à ceux de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Th}^{4+}$ .
- ✓ Le sous-groupe de l'yttrium, qui comprend l'euprium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutétium (éléments de

numéro atomique allant de  $Z = 64$  à  $71$ ), appelé « *Terres yttriques* », ces éléments possèdent un plus petit rayon ionique proche de celui de  $Mn^{2+}$ .

La deuxième classification répartit les terres rares en trois sous-groupes, en fonction de leur masse : (1) les terres rares légères, allant du lanthane au néodyme ; (2) les terres rares moyennes, allant du samarium au gadolinium, et (3) les terres rares lourdes, allant du dysprosium au lutétium [9].

### **I.1.3. Les oxydes des terres rares :**

Pour tous les éléments des terres rares, une solution aqueuse d'un sel traitée par une base telle que l'ammoniaque ou la soude donne un précipité d'hydroxyde  $Ln(OH)_3$ , de composition bien définie. La calcination de ces hydroxydes ou la calcination du sel de terre rare à anion décomposable- conduit de façon générale aux oxydes  $Ln_2O_3$ , sauf pour les trois éléments susceptible d'exister à l'état tétravalent : cérium, praséodyme et terbium, pour lesquels on obtient respectivement  $CeO_2$ ,  $Pr_6O_{11}$  et  $Tb_4O_7$ . En réalité, lorsqu'on opère à l'abri de l'air (sous vide ou en atmosphère inerte), on obtient ainsi les oxydes  $Ln_2O_3$  de tous les éléments de la famille. Si par contre on effectue la calcination des sels précédents à l'aire, ou la calcination des nitrates, ce sont des oxydes supérieurs ( $LnO_2$ ) qui se forment dans le cas du cérium, du praséodyme ou du terbium. Les oxydes normaux de ces trois éléments peuvent être préparés en réduisant les oxydes supérieurs dans un courant d'hydrogène, à température supérieure à  $1200\text{ °C}$  [10].

### **I.1.4. Les principales propriétés des terres rares :**

Les terres rares sont devenues en quelques années avec l'évolution scientifique et technique des éléments très importants par l'originalité de leurs propriétés physico-chimiques et les applications spécifiques qui les rendent indispensables au fonctionnement de nombreuses applications de haute technologie.

Les principales propriétés des terres rares sont les suivantes :

#### **I.1.4.1. Configuration électronique des lanthanides :**

Leur structure électronique est celle du xénon [Xe] à laquelle s'ajoutent deux électrons 6s, des électrons 4f et éventuellement un électron 5d. Dans les matériaux solides on les retrouve sous forme d'ion trivalent (l'atome perd alors ses deux électrons 6s et son électron 5d

s'il en possède sinon un électron 4f de configuration : [Xe] 4f<sup>n</sup>: n=0 pour lanthane, et n = 14 pour lutécium.

Comme on peut le voir sur le tableau 1, les ions terres rares correspondent au remplissage progressif de la couche interne 4f après que les couches les plus externes 5s et 5p ont été déjà remplies, ceci est une anomalie par rapport au comportement des autres atomes du tableau de Mendeleïev pour lesquels les couches les plus internes se remplissent d'abord lorsqu'on procède d'un atome au suivant par charge Z croissante. De cette anomalie résultent les propriétés particulières qui font l'intérêt de ces ions. Ces atomes qui ne diffèrent pas par leurs couches externes, ont des propriétés chimiques analogues, car, ces couches participent aux liaisons chimiques de manière identique. Cette propriété qui est un inconvénient pour la séparation des terres rares par voie chimique devient un avantage pour le dopage. En effet, les terres rares peuvent se remplacer facilement l'une par l'autre dans une composition chimique donnée [11]. La principale caractéristique des terres rares d'un point de vue de structure électronique est phénomène dit « Contraction lanthanide » dont l'effet principal est l'écrantage de la couche 4f par les couches externes 5s et 5p, ces dernières constituent une sorte d'écran électronique qui limite l'influence de l'environnement. La couche 4f interne est responsable des propriétés optiques des ions terres rares [12].

**Tableau 1 :** Configurations électroniques d'atomes et ions trivalents des lanthanides.

N° atom	Élément	Symbole	Confi-électro d'atomes	Confi-électro d'ions Ln <sup>3+</sup>
57	Lanthane	La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]
58	Cérium	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>1</sup>
59	Praséodyme	Pr	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>
60	Néodyme	Nd	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>
61	Prométhium	Pm	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>
62	Samarium	Sm	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>
63	Europium	Eu	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>
65	Terbium	Tb	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>
66	Dysprosium	Dy	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>
67	Holmium	Ho	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>
68	Erbium	Er	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>
69	Thulium	Tm	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>
70	Ytterbium	Yb	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>

#### I.1.4.2. Le degré d'oxydation des lanthanides :

Dans leur structure électronique idéale, tous les éléments des terres rares possèdent trois électrons sur les deux orbitales 6s et 5d de volume relativement grands. Ces trois électrons seront donc très sollicités par les influences extérieures, et participeront toujours aux liaisons chimiques formées avec les atomes voisins. Par contre, les électrons 4f occupent des orbitales de petits volumes, qui, de ce fait, échappent à l'influence des atomes voisins et ne participeront pas aux liaisons chimiques. Ainsi s'explique le fait que la valence 3 soit l'état normal de ces éléments dans leurs combinaisons [6], mais quelques éléments ont la possibilité d'être stabilisés à un degré supérieur (IV pour le cérium, le praséodyme et le terbium) ou inférieur (II pour l'euporium, l'ytterbium et le samarium) [13].

### I.1.4.3. Rayons ioniques des lanthanides :

Les terres rares sont caractérisées par leur large rayon ionique qui décroît progressivement des terres rares légères vers les terres rares lourdes (Tableau 2) [14]. Cette réduction est appelée contraction lanthanidique [15].

**Tableau 2 :** Rayon ionique trivalent en coordinence VI [14].

Élément	Rayon ionique (°A)
Lanthane	1.032
Cérium	1.011
Praséodyme	0.990
Néodyme	0.983
Prométhium	0.970
Samarium	0.958
Europium	0.947
Gadolinium	0.938
Terbium	0.923
Dysprosium	0.912
Holmium	0.901
Erbium	0.890
Thulium	0.880
Ytterbium	0.868
Lutécium	0.861

### I.1.4.4. Magnétisme :

Les terres rares ont des propriétés magnétiques exceptionnelles, leur constante d'anisotropie magnéto-cristalline est 10 à 100 fois supérieure à celle habituellement rencontrée et leur aimantation à saturation absolue est très supérieure à celles du fer, cependant l'ordre magnétique n'existe qu'à des températures inférieures à l'ambiante, la position interne de l'orbitale 4f induisant des couplages faibles tant au niveau des interactions directes entre atomes voisins que du couplage magnétique d'échange à longue distance via les électrons de conduction, à la température ambiante, les terres rares sont donc

paramagnétiques. Afin d'augmenter les températures de Curie, on a cherché à associer les terres rares avec des éléments comportant également de bonnes propriétés magnétiques et des températures de Curie élevées (supérieures à 500 °C), tels les éléments de transitions fer, cobalt ou nickel [16, 17].

#### **I.1.4.5. La luminescence :**

La luminescence est l'une des propriétés remarquables de certains lanthanides. Lorsqu'un lanthanide entouré de ligands (oxyde ou molécule) 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, cette propriété est derrière l'application des lanthanides dans les écrans d'affichage de téléviseur [16].

#### **I.1.4.6. La 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 considérés comme des acides durs. Ils interagissent davantage avec les ligands à atomes donneurs durs tels que l'oxygène, pour former des liaisons à caractère électronique. Ces cations ont notamment une forte affinité pour les molécules d'eau [14].

#### **I.1.5. Les principaux minerais des terres rares et leurs extractions :**

Il s'agit en fait des minéraux caractéristiques des éléments des terres rares. Ils se sont tous formés à partir de masses magmatiques, et présentent souvent une cristallisation largement développée appartenant au type pegmatites. On y rencontre des minéraux riches en lanthanides légers : monazite, bastnaésite, cécrite ; des minéraux riches en lanthanides lourds et en yttrium : Xénotime et samarskite, et des minéraux contenant des proportions à peu près équivalents des lanthanides lourds et légers : gadolinite et fergusonite [6].

Les principaux d'entre eux, sur le plan pratique, sont la monazite (en raison de l'abondance de ses gisements, et la présence simultanée du thorium), la bastnaésite et le xénotim (disponible, mais de faible quantité).

##### **▪ La monazite :**

C'est un phosphate de terres rares et de thorium, dont l'exploitation se développe depuis 80 ans, sa localisation primaire est dans les roches granitiques. Au cours de l'érosion de ces roches, la monazite, très inerte chimiquement, est entraînée sans altération par les eaux

courantes. Le minéral se dépose alors dans les vallées ou aux embouchures des rivières, accompagné d'autres minéraux, aussi inertes et aussi denses que lui (or, cassitérite, ilménite, zircon). Dans certaines circonstances favorables, ces dépôts peuvent être considérablement enrichis et forment alors des masses très importantes. C'est ainsi que dans certain bord de mer, les vagues rejettent la monazite sur les plages, en formant des dépôts en apparence illimitée de « sables monazités », ce genre de sables, on les rencontre en Inde (dans le Travancore), au Brésil, en Australie, en Afrique du Nord et aux Etats-Unis (Floride et Carolines) [6].



**Figure 3 :** La monazite.

L'extraction de la monazite se fait selon le procédé du Rhône - Poulenc (figure 4), qui met en œuvre pratiquement que l'extraction par solvant. Après une attaque sodique concentrée à chaud (180 °C pendant 3 h) du minerai, les hydroxydes de terres rares sont solubilisés à l'acide nitrique et l'ensemble des séparations est alors réalisé en milieu nitrate. 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). Ensuite, le phosphate de sodium en solution est cristallisé à froid et commercialisé sous forme de  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ,  $1/2 \text{NaOH}$ . À côté de la monazite, qui constitue la matière première principale, le procédé Rhône-Poulenc est apte à traiter les autres minerais et des concentrés chimiques variés [13].

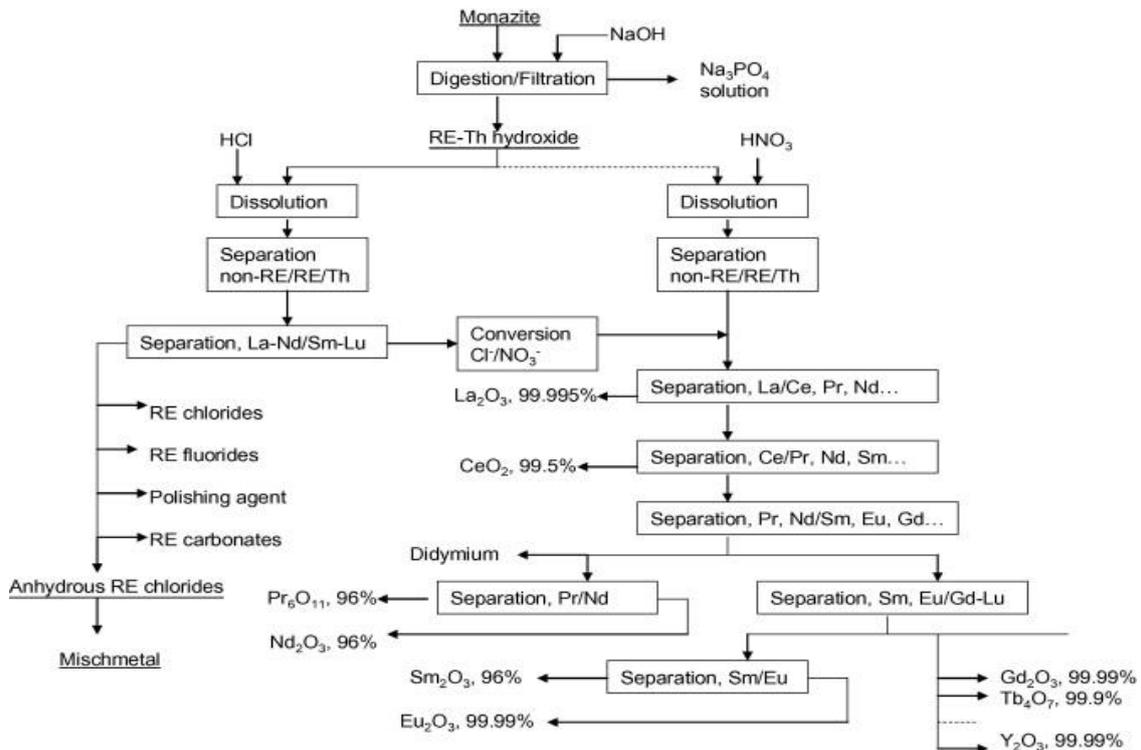


Figure 4 : Schéma du procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite.

▪ **La bastnaésite :**

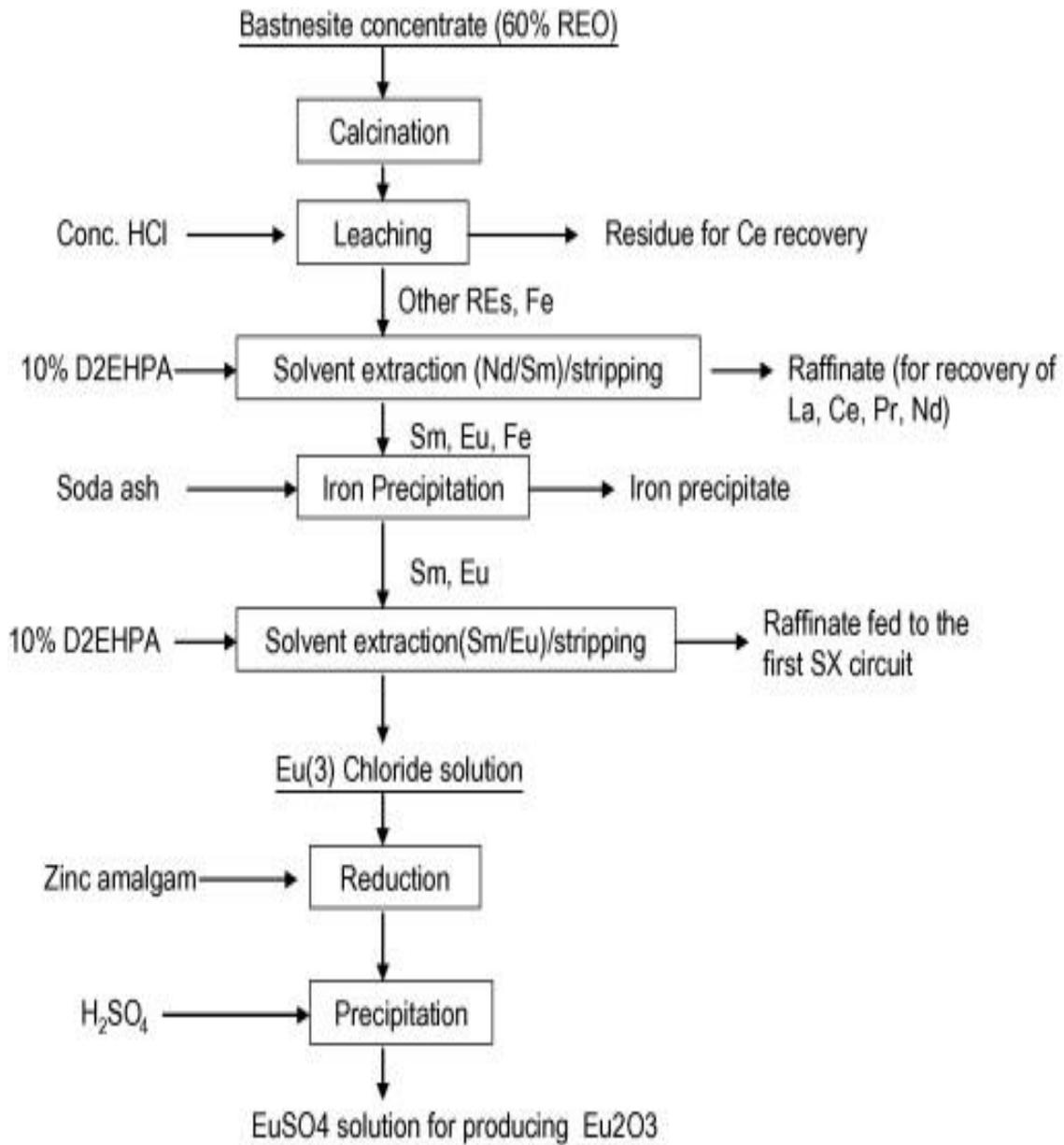
C'est un fluorocarbonate riche en terres cériques et caractérisé par une teneur relativement élevée en europium. Le gisement le plus important est exploité en Californie, le minerai riche en calcite, barytine (sulfate de baryum) et silice, est enrichi par flottation et conduit à un concentré à 60 % d'oxydes de terres rares [6].



Figure 5 : la bastnaésite.

L'extraction de la bastnaésite se fait selon le procédé du Molycorp, qui est développé par la société Molycorp qui exploite en Californie un important gisement de bastnaésite. Ce procédé est orienté vers la production de masse de terres rares non ou peu séparées, de

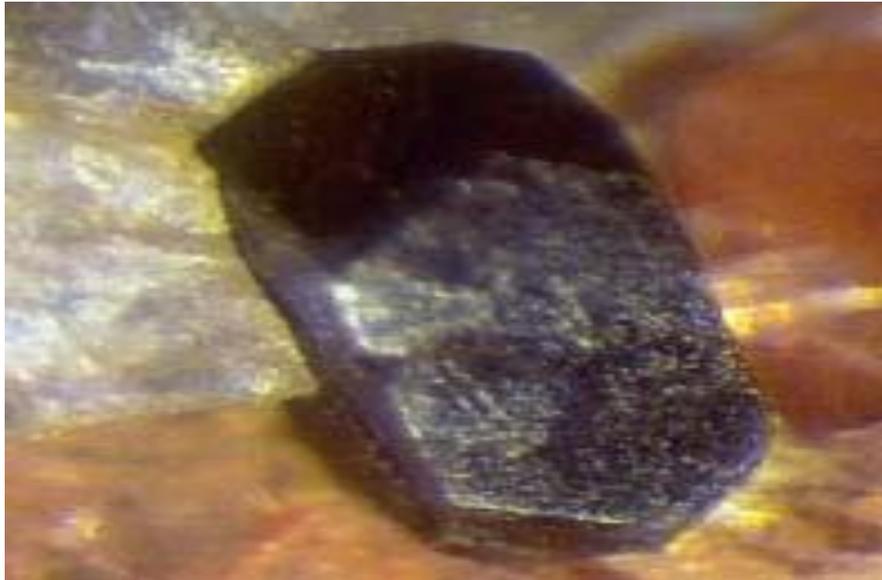
concentrés de cérium d'utilisation immédiate et d'euprium très pur. Après calcination (650 °C pendant 3 h environ) du minerai (oxydation du cérium en  $\text{CeO}_2$ ), une lixiviation sélective par HCl conduit à une solution de chlorure de terres rares sans cérium à partir de laquelle un procédé d'extraction en deux cycles fournit un concentré d'euprium à partir duquel on prépare  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pur. Depuis le début des années 80, cette société a développé ses séparations par extraction pour produire  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  et  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [13].



**Figure 6 :** schéma du procédé du Molycorp pour le traitement de la bastnaésite.

**▪ Le xénotime :**

C'est un orthophosphate de terres rares lourdes (terres yttriques) contenant peu de terres cériques et de thorium. On le trouve en Norvège, Malaisie, Brésil, comme sous-produit de l'extraction des minerais d'étain (cassitérite). Il est disponible en quantités relativement limitées et contient environ 55 % d'oxydes de terres rares [6].



**Figure 7 :** le xénotime.

**I.1.6. Méthodes classiques de séparation et de purification des terres rares :**

La séparation des lanthanides les uns des autres reste encore à l'heure actuelle un problème difficile du point de vue économique malgré l'efficacité des techniques d'échange d'ions et d'extraction par solvants, cela tient à la répartition très inégale des différents éléments du groupe dans leurs mélanges naturels, et au fait que quelques-uns d'entre eux seulement trouvent des applications. Certains lanthanides peuvent toutefois être séparés dans de bonnes conditions par des opérations chimiques dites "classiques". Il s'agit, d'une part, des éléments pouvant prendre des valences différentes de 3 et, d'autre part, de ceux qui sont particulièrement abondants dans les mélanges naturels. Les premiers peuvent être isolés par des méthodes d'oxydation ou de réduction sélective tandis que les seconds peuvent être extraits, du moins partiellement, par les méthodes de fractionnement (précipitation ou cristallisation).

### **I.1.6.1. Oxydation sélective et réduction sélective :**

L'oxydation sélective s'applique de façon parfaite à la séparation du cérium qui existe à l'état tétravalent tandis que la réduction sélective concerne l'euprium, élément peu abondant, mais très recherché qui existe sous forme divalente. L'euprium divalent, dont le comportement chimique est analogue à celui des alcalino-terreux, est précipité sous forme de sulfate puis récupéré en lavant le précipité par une solution oxydante acide. L'utilisation d'amalgames de métaux alcalins permet la réduction de l'euprium, du samarium et de l'ytterbium jusqu'à l'état métallique, et par la suite leur extraction de l'ensemble des autres lanthanides [8, 13].

Après l'extraction du cérium et éventuellement des éléments réductibles (Sm, Eu et Yb), les mélanges de terres rares ne contiennent plus que des éléments de propriétés chimiques très voisines, qui ne peuvent être séparés les uns des autres que par des méthodes de fractionnements successifs.

### **I.1.6. 2. La cristallisation fractionnée :**

En considérant deux éléments voisins, l'efficacité d'un fractionnement s'évalue par le rapport de leurs concentrations relatives dans le mélange avant et après l'opération. Ce rapport, appelé "facteur de séparation", dépend évidemment de la variation, dans la série des lanthanides, de la propriété utilisée pour l'opération. La méthode des cristallisations fractionnées fut certainement la plus utilisée autrefois pour la séparation des terres rares, elle est fondée sur les différences de solubilité, dans l'eau, des sels de lanthanides tels que les nitrates doubles magnésiens, ammoniacaux ou manganéux, les bromates, les sulfates et les éthyl sulfates.

Cette méthode nécessite malheureusement un très grand nombre d'opérations, et les quantités mises en jeu deviennent de plus en plus petites, tandis que les fractions se multiplient. Dans la pratique, on regroupe les fractions de compositions voisines, et on se limite à un nombre modeste d'opérations pour préparer des fractions enrichies en certains éléments abondants, par exemple des concentrés de néodyme, praséodyme ou lanthane dans le groupe des terres cériques [8,13].

### **I.1.6. 3. L'échange d'ions :**

Les techniques d'échange d'ions sont à l'origine du développement spectaculaire de l'utilisation des lanthanides dans la recherche et l'industrie. La possibilité de séparer les cations des terres rares par adsorption (fixation) puis désorption (élution) sur échangeurs

d'ions était connue depuis longtemps, mais le procédé n'a pris de l'importance que lorsque les chercheurs travaillant au problème de la séparation des lanthanides, produits de fission de l'uranium, eurent l'idée d'utiliser comme échangeurs d'ions des "résines" synthétiques (polymères sulfonés) à grande capacité d'absorption, et comme éluants, des solutions d'agents complexants (citrate d'ammonium en solution diluée à pH contrôlé). Le facteur essentiel de l'efficacité de la séparation est la différence de stabilité des complexes dans la série des Lanthanides, stabilité qui varie en raison inverse de la basicité, en mettant une solution complexante au contact d'un échangeur d'ions sur lequel les cations de terres rares ont été préalablement fixés, on provoque une désorption préférentielle des éléments dont les complexes sont les plus stables, et la solution s'enrichit en ces éléments [8,13].

#### I.1.6. 4. Extraction par solvant :

De même que dans le cas des échanges d'ions, la possibilité de séparer les lanthanides par extraction sélective à l'aide de solvants organiques était connue bien longtemps avant que le choix de réactifs et de conditions convenables et la mise en œuvre de techniques continues n'en fassent une méthode de production vraiment efficace. Si une solution aqueuse de sels de lanthanides est mise en contact avec un solvant organique approprié, la substance se répartit entre les deux phases liquides, et le coefficient de partage (rapport des concentrations dans la phase organique et dans la phase aqueuse) varie avec le numéro atomique du lanthanide, la phase organique s'enrichit, en général, en éléments lourds. Le choix essentiel est celui de l'agent d'extraction. Il doit être insoluble dans l'eau, permettre par ses propriétés complexantes d'avoir le facteur de séparation maximal et de solubiliser suffisamment les terres rares dans le solvant. Les solvants organiques initialement utilisés étaient des éthers, des cétones et  $\beta$ -dicétones, des alcools tels que le butanol ; mais c'est avec le n-tributylphosphate ( $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{PO}_4$  que les premiers résultats marquants furent obtenus, et c'est encore ce solvant qui est le plus utilisé, à côté d'autre alkyl-phosphates tel que l'acide di-(2-éthylhexyl)-ortho-phosphorique qui sert à extraire des concentrés d'euporium à partir des mélanges de lanthanides [8, 13]

### **I.1.7. Applications des terres rares :**

Les terres rares, bien que peu connues du grand public, sont pourtant présentes dans une multitude d'applications. En effet, elles sont utilisées dans bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones portables, les téléviseurs à écran plat, ou même dans les billets de banque. On les retrouve également dans le matériel militaire, pour certains procédés de fabrication industriels et dans les technologies vertes [6].

Ces dernières années, ces domaines d'applications se sont multipliés en raison de la bonne séparation des éléments des terres rares [13]. Par rapport à leurs propriétés, on peut distinguer les différentes applications suivantes :

#### **I.1.7. 1.Applications liées aux propriétés optiques :**

Les propriétés remarquables des terres rares dans ce domaine sont liées à leur structure électronique. Les niveaux électroniques 5 p et 5 s, saturés, font écran au niveau 4 f, comme une cage de Faraday. Ce qui explique la quasi-insensibilité du niveau 4 f aux effets du champ cristallin. Les terres rares sont utilisées comme luminophores (substance qui, sous l'effet d'une excitation extérieure, émet de la lumière). On peut considérer qu'il existe toujours une terre rare qui réponde à un problème de luminescence donné et, en particulier, tout le spectre visible peut être couvert [18].

Dans le domaine des rayonnements de hautes énergies, dans un but de 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 [18].

Sur le plan économique, la phosphorescence (phénomène observé lorsqu'une matière continue à émettre de la lumière après avoir été éclairée dans une certaine longueur d'onde) représente le débouché le plus important pour les terres rares, vu le comportement de ces éléments qui présentent des analogies avec ce qui se produit dans les lasers. Le mélange de vanadate d'yttrium et de 10% de vanadate d'euporium, qui présente une fluorescence rouge très belle et intense, et constitue le pigment rouge des appareils de télévision en couleur, et le débouché le plus récent et le plus important [6].

L'euporium, dans une matrice de carbonate de strontium et d'oxyde métallique, permet à la poudre ainsi fabriquée d'émettre une lumière visible pendant plus de 10 heures

après une irradiation de 10 minutes. Mélangée à de l'encre, de la peinture, des plastiques, elle remplace le prométhium radioactif [18].

### **I.1.7. 2.Applications liées aux propriétés chimiques et structurales :**

#### **I.1.7. 2.1. Les applications catalytiques :**

Les terres rares sont mises en jeu dans de nombreuses réactions catalytiques. Deux domaines d'application importants relèvent des applications industrielles.

D'une part, la stabilisation des zéolithes par les terres rares permet à ces catalyseurs essentiels de l'industrie du craquage pétrolier de conserver une acidité importante, même dans l'environnement agressif auquel ils sont soumis. Cette acidité est une propriété primordiale pour l'aptitude à convertir les molécules de masse moléculaire élevée en espèces plus légères exploitables industriellement pour le grand public (gazoles, essences) [19].

D'autre part, l'oxyde de cérium ( $\text{CeO}_2$ ) joue un rôle important dans le domaine des catalyseurs multifonctionnels pour la postcombustion automobile où l'on cherche à diminuer les niveaux d'émission des polluants par réduction sélective des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) en azote et eau, avec oxydation simultanée des imbrûlés (monoxyde de carbone et hydrocarbures) en gaz carbonique et vapeur d'eau [20,21].

#### **I.1.7. 2.2. Les applications dans l'industrie du verre :**

L'industrie verrière est très consommatrice de terres rares, dans des domaines variés mettant en jeu des diverses propriétés de celles-ci. [22, 23].

Le pouvoir oxydant du cérium tétravalent est mis à profit pour transformer le fer divalent bleu intense en fer trivalent jaune très pâle, ce qui permet de diminuer la coloration induite par cette impureté fréquente dans les produits de départ pour formulations verrières. Par ailleurs, l'oxyde de cérium est depuis longtemps le meilleur 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-oxyde de cérium. Cette réaction conduit à la formation d'une couche de silicate qui fragilise la surface du verre et la rend plus sensible à l'érosion mécanique. 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 de morphologie adaptée à l'application [24].

Le cérium et, à moindre degré, le néodyme et praséodyme, sont utilisés dans la fabrication de verres filtrants, en particulier pour les lunettes solaires, car ils absorbent l'ultraviolet lointain. De même, le néodyme, le praséodyme et le samarium servent à réaliser

des verres absorbant l'infrarouge. Une application récente des verres au cérium est la fabrication de fenêtres exposées au rayonnement nucléaire : le verre ne manifeste plus de changement de coloration sous l'effet des rayons  $\gamma$  [6].

Des colorations extrêmement variées et limpides peuvent être réalisées dans les verres par addition des oxydes des diverses terres rares. Le praséodyme et le néodyme donnent dans les verres des spectres d'absorption peu différents de ceux observés avec des sels en solution qui sont constitués de bandes très fines. Les couleurs sont évidemment modifiées par les autres oxydes présents dans les verres, qui interviennent sur la largeur des bandes d'absorption des terres rares, et par leur spectre d'absorption propre. On observe, par exemple, les colorations suivantes (de plus en plus marquées lorsque l'épaisseur du verre croit) :

☞ Jaune	—————>	oxyde cérium $\text{CeO}_2$
☞ Lilas à rose	—————>	violet oxyde de néodyme
☞ Brun vert à vert	—————>	oxyde de praséodyme
☞ Bleu clair à violet-gris	—————>	mélange commercial des oxydes de et de néodyme, extrait de la monazite (ou didyme)

Enfin, les verres qui contiennent des substances sensibles à l'action de la lumière (or, argent, cuivre ou vanadium) sont plus sensibles au rayonnement ultraviolet en présence de faibles proportions de cérium (0.5% environ) [6].

### I.1.7. 2.3. Les applications dans l'industrie des céramiques :

Les propriétés chimiques et structurales des terres rares sont également mises à profit dans l'industrie des céramiques, le meilleur exemple est celui de la zircone dont la structure cristalline qui est stabilisée dans la forme quadratique ou cubique, ou dans un mélange des deux, par ajout de quantités déterminées d'oxyde d'yttrium (1 à 10% en mole). Selon les cas, on tire ensuite parti de la conductivité ionique et de sa variation avec la pression partielle d'oxygène pour les applications dans les sondes à oxygène, ou encore des bonnes propriétés mécaniques, à l'origine de l'utilisation de la zircone stabilisée dans la fabrication d'outils de coupe. Lorsque la stabilisation de la phase cubique est totale (pour des teneurs molaires en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  supérieures à 7%), les propriétés de réfraction de la lumière sont très proches de celles du diamant que la zircone cubique. Cette propriété est derrière la grande demande de zircone stabilisée en joaillerie [25].

#### **I.1.7. 2.4. Les applications en métallurgie :**

L'affinité des terres rares pour l'oxygène et le soufre est à l'origine de leur application en métallurgie, les métaux de terres rares piègent ces éléments nocifs pour les propriétés mécaniques et la stabilité thermique des fontes et des aciers [26, 27].

En outre, les terres rares jouent un rôle efficace de contrôle de la forme des inclusions de sulfures dans les aciers, et améliorent la résistance à l'oxydation à haute température par l'addition de faibles quantités de mischmétal ou de son siliciure [28].

#### **I.1.7. 3. Les applications liées aux propriétés magnétiques :**

L'industrie des aimants permanents est le premier domaine d'application de ces propriétés, ces aimants sont en forte demande en raison de leur puissance, de leur résistance à la chaleur et de leur capacité à maintenir leur magnétisme pendant de très longues périodes. Les aimants fabriqués d'éléments de terres rares comme le néodyme, le praséodyme et le dysprosium sont les aimants permanents les plus puissants connus. Leur haute performance et leur petite taille permettent de nombreuses utilisations dans les technologies miniatures, comme des appareils électroniques personnels (téléphones intelligents, écouteurs-boutons) [29].

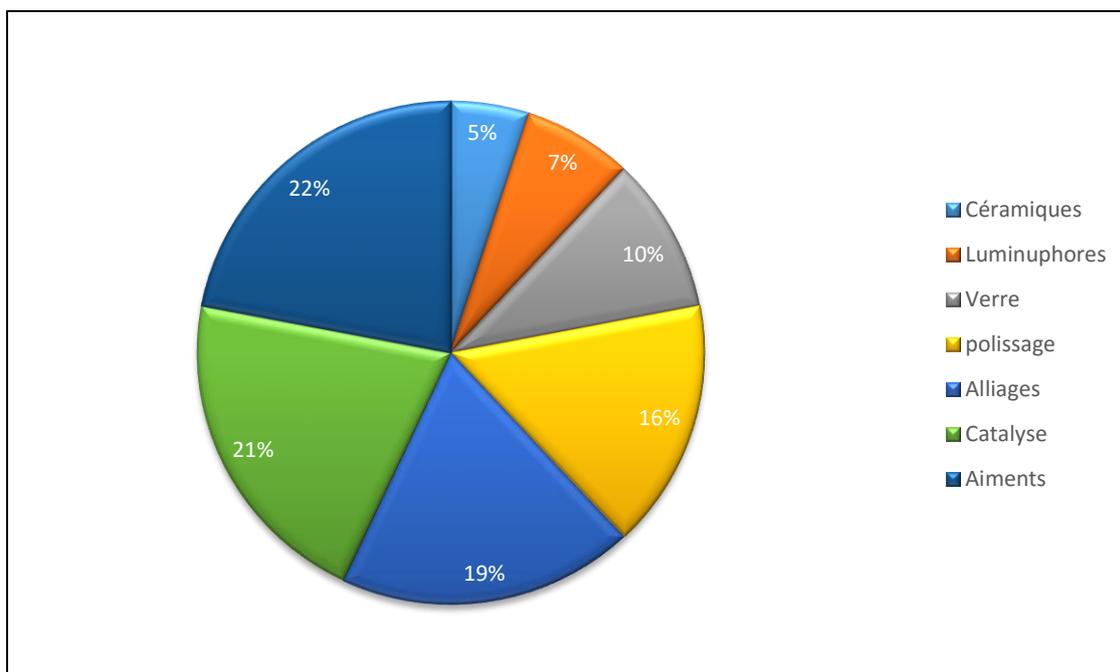
L'enregistrement magnéto-optique et un autre domaine d'application des propriétés magnétiques des alliages terres rares-élément de transition, ou les propriétés magnétiques et optiques d'alliages amorphes (Gd, Tb) - (Co, Fe) sont mises à profit pour l'obtention de densités d'enregistrement très élevées dans des systèmes effaçables et réenregistrables [30].

#### **I.1.7. 4. Applications liées aux propriétés nucléaires :**

Reposent principalement sur le pouvoir absorbant très élevé pour les neutrons thermiques du gadolinium, et surtout de l'euporium, il serait possible d'en faire des barres de contrôle des réacteurs nucléaires (sous forme de « cermets » ou d'alliage avec un acier inoxydable (le titane ou le zirconium)), si leur prix de revient n'était pas aussi élevé. A l'opposé, l'yttrium, est remarquable par sa petite section efficace d'absorption des neutrons thermiques, l'une des plus faibles parmi celles des matériaux structuraux actuellement connus. Cette propriété, jointe à son point de fusion relativement élevé et à sa faible densité, pourrait en faire un matériau intéressant dans la construction des réacteurs [6].

### I.1.7. 5.Applications liées aux propriétés électroniques :

Bien que n'ayant pas intrinsèquement de propriétés hors du commun dans le domaine de la conduction, les terres rares sont très souvent utilisées comme ajouts permettant pour 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. Le dopage par les terres rares trivalentes confère à  $\text{BaTiO}_3$  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. 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 [6, 31]. La figure 8 représente la répartition en tonnage des terres rares selon le domaine d'application en 2010 [32].



**Figure 8 :** Répartition du tonnage de terres rares utilisé dans leur principale application 2010.

Le tableau 3 résume les principales utilisations des différents éléments des terres rares.

**Tableau 3** : Principales utilisations des différents éléments de terres rares [1].

ÉLÉMENTS	PRINCIPALES UTILISATIONS
Lanthane (La)	Catalyseurs pour automobiles et avions, moteurs hybrides, alliages métalliques, verres optiques, luminophores.
Cérium (Ce)	Catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, alliages métalliques polissage du verre.
Praséodyme (Pr)	Aimants, alliages métalliques pour les moteurs d'avion.
Néodyme (Nd)	Aimants, lasers, catalyseurs automobiles, raffinage du pétrole, disques durs pour les ordinateurs portables, écouteurs, moteurs hybrides.
Prométhéum (Pr)	Batteries nucléaires, sources de rayons X portables, lasers.
Samarium (Sm)	Aimants
Europium (Eu)	Luminophores, couleur rouge et bleue pour la télévision et les écrans d'ordinateurs.
Gadolinium (Gd)	Imagerie par résonance magnétique (IRM), alliages métalliques.
Terbium (Tb)	Luminophores, aimants permanents, alliages métalliques.
Dysprosium (Dy)	Aimants permanents, moteurs hybrides, lasers.
Holmium (Ho)	Coloration du verre, lasers.
Erbium (Er)	Luminophores, fibres optiques, lasers.
Thulium (Tm)	Appareils médicaux émettant des rayons X.
Ytterbium (Yb)	Lasers, alliages à base d'acier.
Lutétiem (Lu)	Catalyseurs pour l'industrie pétrolière.
Scandium (Sc)	Alliages métalliques, éclairage, lasers.
Yttrium (Y)	Efficacité du carburant, lasers, appareils de communication à micro-ondes, alliages métalliques.

### **I.1.8. Production de terres rares :**

Malgré la présence de terres rares un peu partout dans le monde, ce marché se caractérise par une forte concentration de la production dans un nombre limité de pays. Entre les années 1960 et 1980, les Etats-Unis assuraient la majeure partie de la production de terres rares [33,34]. En effet, la mine de Mountain Pass située en Californie était le site le plus important de terres rares au monde. Elle a été ouverte dans le début des années 50 par la société Molycorp [35]. A l'époque, la mine fournissait la totalité de la demande aux Etats-Unis et un tiers de la demande globale [33, 34,36]. Vers la fin des années 70, la chine a commencé à augmenter sa production et est rapidement devenue le nouveau leader [33]. La concurrence chinoise et suite au déversement accidentel d'une quantité importante d'effluents contaminés dans le désert californien, le gisement de Mountain Pass s'est vu contraint de fermer ses portes en 2002 [34,35, 37]. L'adoption de normes environnementales plus strictes a fait augmenter les prix de production devenus non compétitifs face à l'offre chinoise [38,39]. Notons toutefois que la mine américaine a repris ses activités depuis 2010.

Actuellement, la chine est donc le principal producteur de terres rares. En 2013, 100.000 tonnes d'éléments de terres rares provenaient de ses mines pour une production globale estimée à un peu plus de 110.000 tonnes [40]. Le pays contrôle ainsi 89% de la production mondiale. En 2010, le monopole de la chine était encore plus grand puisqu'elle assurait 97% de la production [41]. La plupart des mines chinoises ne possèdent pas de licence et ne sont pas contrôlées [35]. Les quantités produites illégalement ne sont donc pas reprises dans les chiffres officiels. Cette situation cause également de graves dommages à l'environnement.

### **I.1.9. Le monopole chinois :**

La Chine a su éliminer la concurrence et ainsi obtenir un monopole quasi total sur ce marché grâce notamment à de faibles coûts de production. Les contraintes environnementales ont également conduit de nombreux sites à fermer, laissant la Chine, dont les normes environnementales étaient plus laxistes, avoir la main mise sur la production de terres rares [42]. Le reste du monde est donc devenu presque entièrement dépendant de cet énorme pays pour les approvisionnements en terres rares.

Cependant, depuis plusieurs années, le gouvernement chinois a commencé à mettre en place des politiques visant à mieux contrôler la production [43]. À partir de 2006, la Chine a instauré des pratiques visant à limiter ses exportations. Celles-ci ont pris la forme de taxes et

de quotas à l'exportation. En 2007, les quotas étaient fixés à 60.173 tonnes d'oxydes de terres rares. Ce montant a progressivement diminué pour atteindre 47.449 tonnes en 2008 et 30.259 tonnes en 2010. En 3 ans, les quotas autorisés ont ainsi été réduits de plus de 50%. Depuis 2010, ils se sont stabilisés à environ 31.000 tonnes. Il est important de remarquer que, dans la répartition des quotas, la part des terres rares légères (les plus répandues) augmente et atteint 90% des quotas, alors que celle des terres rares lourdes (les plus rares) et principalement produites par la Chine diminue. À titre d'exemple, pour le premier semestre de l'année 2013, les quotas ont été fixés à 15.501 tonnes, dont 13.563 tonnes pour les terres rares légères et 1.938 tonnes pour les terres rares lourdes [1].

En 2009, la Chine a également lancé un plan de développement de l'industrie des terres rares pour la période allant de 2009 à 2015. Celui-ci interdit l'ouverture de nouvelles mines sur le territoire pendant cette période. Ce plan de restructuration prévoit également que les extractions de terres rares soient limitées entre 130.000 et 150.000 tonnes par an, et que les exportations restent en dessous de 35.000 tonnes jusqu'en 2015.

La Chine justifie ces mesures restrictives en invoquant des raisons écologiques [37]. En effet, alors que les contraintes environnementales dans le reste du monde ont conduit de nombreux sites à fermer, la Chine a continué à exploiter ces métaux. Les autres pays possédant des réserves se sont reposés sur elle pour se fournir en terres rares, à un moindre prix que s'ils avaient exploité leurs propres mines et en déchargeant à l'empire le soin de gérer les dégâts environnementaux générés par ce type d'exploitation [36]. La Chine épuise ses ressources pour satisfaire la demande de la majeure partie de la planète et commence à s'inquiéter de la sécurité à long terme de ses propres approvisionnements, elle motive également ce choix en avançant la nécessité d'éliminer les mines illégales qui nuisent à la préservation des ressources et de l'environnement [42].

Derrière ces aspects écologiques se cachent également des enjeux stratégiques. En effet, ces contraintes ne s'appliquent qu'aux matières premières. Les produits à forte valeur ajoutée fabriqués en Chine et contenant des terres rares ne sont, eux, pas soumis à ces restrictions. La Chine chercherait donc à attirer sur son territoire les entreprises étrangères qui ont besoin de ces matières premières et à transférer leurs technologies sur le sol chinois [43].

Quoi qu'il en soit, ces restrictions menacent les approvisionnements des autres pays consommateurs de ces précieux métaux [42]. Ainsi, en mars 2012, l'UE, le Japon et les Etats-Unis ont déposé une plainte contre la Chine auprès de l'Organisation Mondiale du Commerce

(OMC) pour dénoncer ces pratiques sur les exportations [37]. En effet, ils considèrent ces quotas comme une compétition déloyale, les producteurs chinois bénéficiant de prix plus avantageux [38]. L'OMC a finalement tranché en faveur des plaignants, jugeant les mesures prises par la Chine injustifiées.

## Partie 2- les halogénures de lanthanides :

### **I. 2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides :**

On distingue trois types d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures  $\text{LnX}_2$ , les trihalogénures  $\text{LnX}_3$  et les tétrahalogénures  $\text{LnX}_4$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène). Mais, en raison de leur caractère hygroscopique, la plupart d'entre eux sont très difficiles à préparer avec une pureté satisfaisante et leurs manipulations dans l'air n'est pas possible [44].

#### **❖ Les dihalogénures $\text{LnX}_2$ :**

Les halogénures de lanthanides divalents,  $\text{LnX}_2$  existent dans le cas de Sm, Eu et Yb. Ils peuvent être facilement oxydés et libérer de l'hydrogène en cas de réaction avec l'eau. Des lanthanides tels que La, Ce, Pr ou Gd, peuvent former des iodures divalents stables.

#### **❖ Les trihalogénures $\text{LnX}_3$ :**

Tous les trihalogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$ , sont obtenus sous forme d'hydrates (sauf  $\text{PmX}_3$  et éventuellement  $\text{EuX}_3$ ). En présence de l'eau, ils réagissent pour donner des oxyhalogénures de type  $\text{LnOX}$ . A haute température, ils réagissent même avec le verre.

#### **❖ Les tétrahalogénures $\text{LnX}_4$ :**

Seuls (Ce, Tb et Pr)  $\text{X}_4$  sont connus, tous ces halogénures sont thermiquement instables et s'oxydent avec l'eau. Leurs préparations exigent un procédé sec.

### **I.2.2. Application des halogénures de lanthanides :**

Les halogénures de lanthanides jouent un rôle très important dans un bon nombre de procédés technologiques. 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  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide) provenant du carburant ( $\text{LiF}$ - $\text{BeF}_3$ - $\text{ThF}_4$ ) utilisé.

Les bromures et les iodures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = 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.

Outre la technologie nucléaire et l'industrie d'éclairage, les halogénures de terre rare appelés communément lanthanides sont utilisés dans les procédés métallurgiques pour la production commerciale des métaux de terre rare (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus) [45]. 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  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{X}$  = Cl et F).

### I.2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides :

La synthèse des trihalogénures  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène) occupent une place particulièrement importante parce qu'ils sont employés comme matières de départ pour la préparation des autres halogénures ( $\text{LnX}_4$  et  $\text{LnX}_2$ ).

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonates peut être conduite soit par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) soit par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) [46, 47].

La synthèse par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) inclut les étapes suivantes :

- Dissolution de l'oxyde  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  en milieu acide  $\text{HX}$  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  $\text{LnX}_3$  pur ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{X}$  = Cl, Br).

Cette méthode de synthèse permet d'avoir des halogénures de lanthanides de grande pureté (99.9% min).

La synthèse par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) consiste à mélanger l'oxyde de lanthanide et le chlorure ou bromure d'ammonium en proportion bien défini dans un creusé puis chauffé le mélange dans un four à une température élevée.

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  $\text{LnOX}$ . L'halogénure  $\text{LnX}_3$  anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0.1Pa).

**I. 2.4. Le tribromure de lanthane(III) (LaBr<sub>3</sub>) :**

Le tribromure de lanthane(III) (LaBr<sub>3</sub>) est un sel blanc incolore, hautement hygroscopique et hydrosoluble. Il a une structure cristalline hexagonale, avec une température de fusion  $T = 783\text{ °C}$ . Il est souvent utilisé comme source de lanthane dans la synthèse chimique. Les progrès récents dans le matériel scintillateur ont entraîné le développement de détecteurs à bromure de lanthane (LaBr<sub>3</sub>) activé au cérium. Ces détecteurs offrent une meilleure résolution d'énergie, une émission rapide (moins de 30 ns) et d'excellentes caractéristiques. Ces détecteurs permettent d'améliorer la résolution, en raison de leurs rendements en photoélectrons qui sont supérieurs de 160% à celui obtenu avec l'iodure de sodium [48].

## **CHAPITRE II**

### **Matériels et méthodes expérimentales**

## CHAPITRE II

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### II.1. Synthèse de tribromure de lanthane $\text{LaBr}_3$ par voie sèche :

La synthèse de tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$  par voie sèche se fait à partir de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  en présence du bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  en proportions bien définies dans un creuset en alumine. L'ensemble est logé dans un four programmé à une température bien définie.

##### II.1.1. Analyse chimique par complexation des ions lanthane :

Pour la détermination de la concentration des ions lanthanide  $\text{La}^{3+}$  dans la solution, on utilise la méthode de titrage complexométrique, l'agent de complexation employé est le sel disodique dihydraté de l'EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ), en présence de l'indicateur coloré orange de xylénol.

##### II.1.2. Les paramètres étudiés :

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de lanthane, nous avons sélectionné quelques paramètres qui semblent avoir une influence sur le rendement de la réaction de synthèse et facile à contrôler, ces paramètres sont :

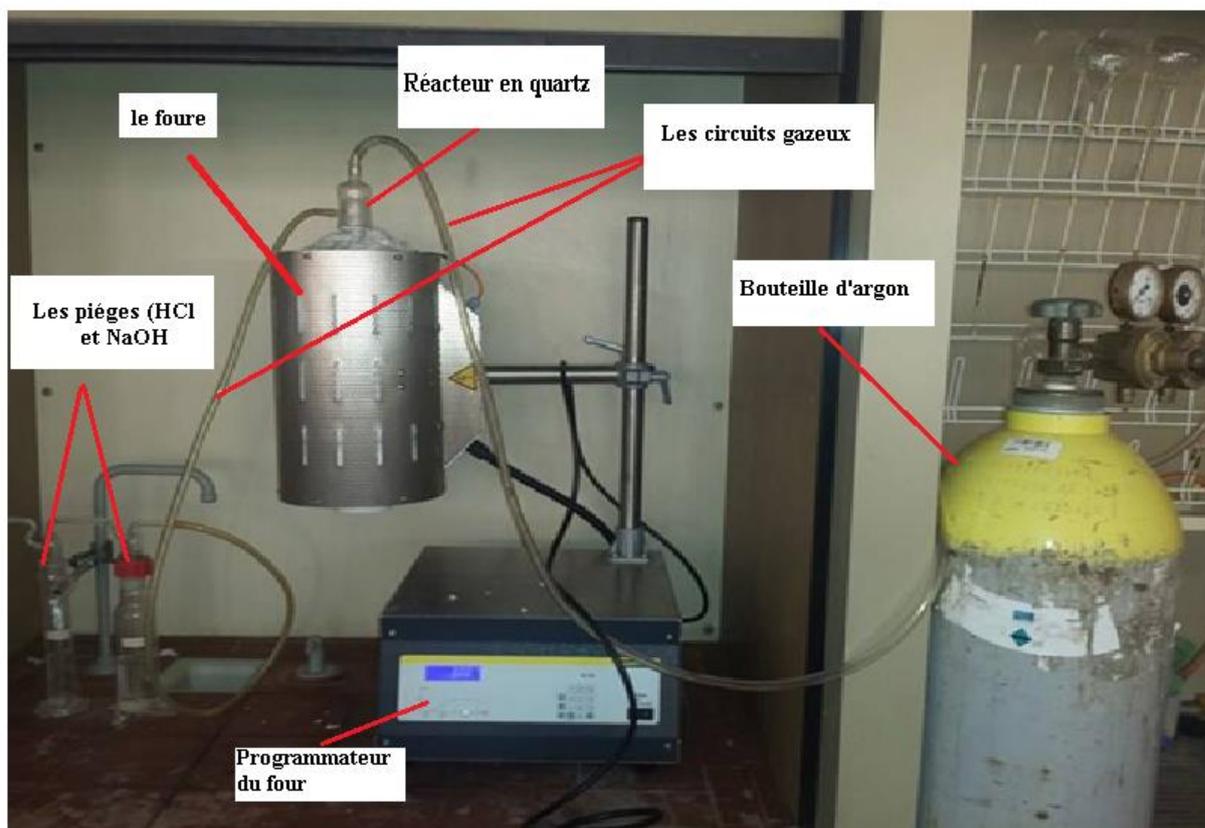
- ❖ Le temps de contact.
- ❖ La composition chimique (stœchiométrie).
- ❖ La température.

##### II.1.3. Matériels et réactifs utilisés :

###### II.1.3. 1. Matériels utilisés pour la synthèse de $\text{LaBr}_3$ :

L'installation pour la synthèse de tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$  par voie sèche (sous gaz inerte) a été réalisée au laboratoire (Figure 9). Les parties principales de cette installation sont :

- ✓ Le four.
- ✓ Le réacteur.
- ✓ Les circuits gazeux.
- ✓ Les pièges pour les produits volatils.



**Figure 9** : Dispositif expérimental de la synthèse de tribromure de lanthane.

✓ **Le four :**

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT de la société française Nabertherm, 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 chauffage avec une excellente homogénéité dans la répartition de la température. Le four tubulaire de la série RT atteint une température maximale de 1100°C. Les caractéristiques de ce four sont :

- Construction compacte.
- Fonctionnement vertical ou horizontal librement réglable.

- Hauteur de travail réglable au choix.
- Tube de travail en C 530.
- Thermocouple inusable de type S, fabriqué à partir de l'alliage platine et platine-rhodium qui couvre une plage de températures de 0 à 1 450 °C.

✓ **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 le mélange des deux réactifs (oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et le bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$ ) pour le déroulement de la réaction de synthèse, il porte une entrée et une sortie de gaz.

✓ **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  $\text{NH}_4\text{Br}$  gazeux. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vannes de la bouteille d'argon vers le réacteur en quartz.

✓ **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  $\text{LnOX}$ , et de dégagement des acides sous forme gazeuse. Deux ampoules, contenant des solutions acide et basique sont reliées au réacteur en quartz pour piéger les produits volatils issus de la réaction de synthèse ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ , ...).

✓ **Balance :**

La balance analytique de marque SCALTEC BC32, de précision  $\pm 0.001$  mg a été utilisée pour la peser des réactifs.

### II.1.3. 2. Réactifs utilisés pour la synthèse de $\text{LaBr}_3$ :

Les deux réactifs de base utilisée pour la synthèse de  $\text{LaBr}_3$ , sont l'oxyde de lanthane ( $\text{La}_2\text{O}_3$  (s)) et le bromure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Br}$  (s)), les propriétés physico-chimiques de ces deux réactifs sont regroupées dans le tableau suivant.

**Tableau 4 :** Les propriétés physico-chimique de l'oxyde de lanthane et de bromure d'ammonium.

NOM	Oxyde de lanthane	Bromure d'ammonium
Fournisseur	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich
Formule chimique	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NH <sub>4</sub> Br
Masse molaire (g/mol)	325.82	97.95
Pureté %	99.9	97.95
Etat physique	Solide	Poudre blanche
Densité (g/ml) à 20°C	6.51	2.829
Point de fusion (C°)	2307.00	

### II.1. 3. 3. Matériels utilisés pour le dosage complexométrique :

- **Plaque chauffante :** une plaque chauffant de marque IKA WERKE a été utilisée afin de chauffer et d'agiter les solutions à complexer.
- **Thermomètre :** Pour contrôler la température de la solution (80 °C).
- **Burette :** une burette de 25 ± 0.1 ml, maintenue à l'aide d'un support est placée verticalement à la cellule de dosage, elle nous permet de titrer la solution chauffée à 80 °C avec l'EDTA (0,01M).

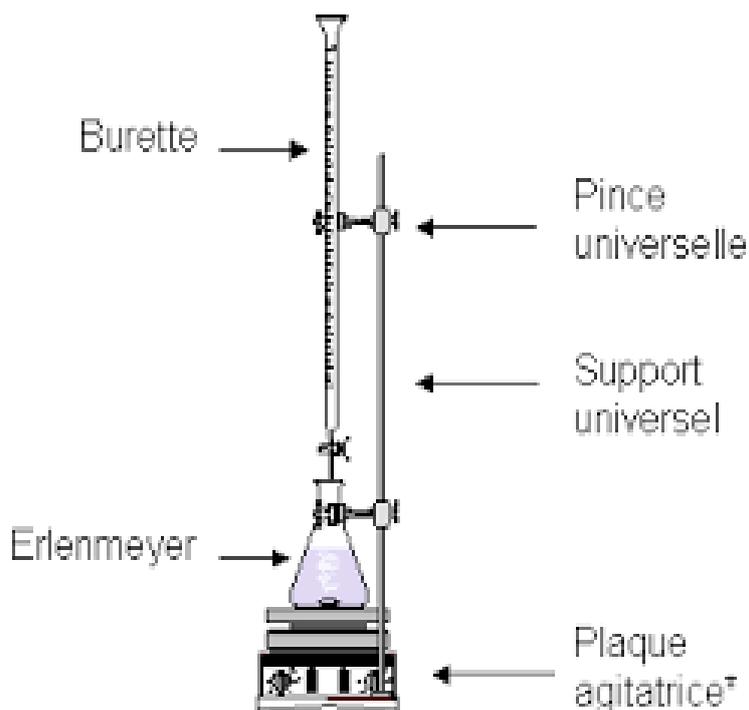


Figure10 : Dispositif de titrage complexométrique.

#### II.1. 3. 4. Les réactifs utilisés pour le dosage complexométrique :

- L'acide éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA) :

L'EDTA représenté par Y (forme la forme anionique  $Y^{4-}$ ), est un solide blanc, très peu soluble dans l'eau,  $2\text{g.l}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ . La forme structurale la plus connue est donnée sur la figure (11). Pour préparer des solutions titrées d'EDTA, on utilise le sel disodique dihydraté de l'EDTA ( $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ ) de solubilité très grande ( $108\text{g.l}^{-1}$ ) 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 qui permet leurs dosages [49, 50].

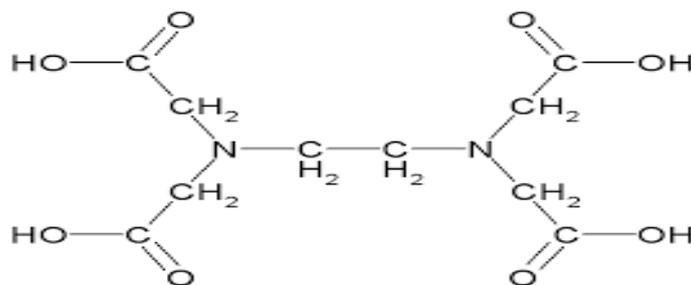
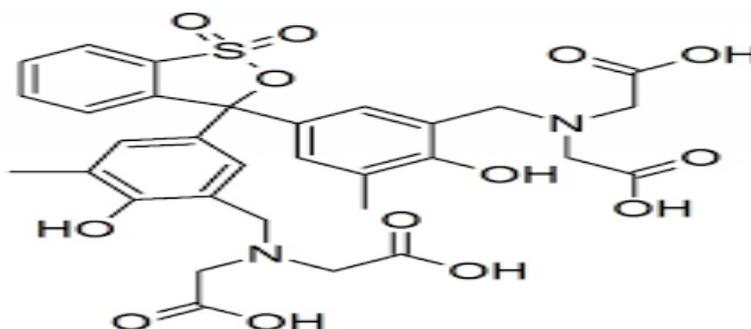


Figure11 : Structure de l'EDTA.

• L'orange de xylénol :

Cet indicateur coloré de formule brute ( $C_{31}H_{28}N_2Na_4O_{13}S$ ), ayant une masse molaire de 672,656  $g \cdot mol^{-1}$ , est un cristal noir rouge foncé qui est soluble dans l'eau. La formule développée de l'orange de xylénol est présentée sur la figure (12). Le produit utilisé, fourni par Alfa Aesar, est de haute pureté 99,99%. A 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 voire au rouge violacé, ces complexes peuvent être détruits par l'ajout d'un autre ligand comme l'EDTA.



**Figure12** : 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 qui sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau 5** : Caractéristiques des produits utilisés.

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté(%)
Acide chlorhydrique	HCL	Sigma-Aldrich	37
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHM	98
Acide acétique	CH <sub>3</sub> COOH	Sigma-Aldrich	99
Acétate de sodium anhydre	CH <sub>3</sub> COONa	Sigma-Aldrich	99
Acide ascorbique	H <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	PROLABO	99

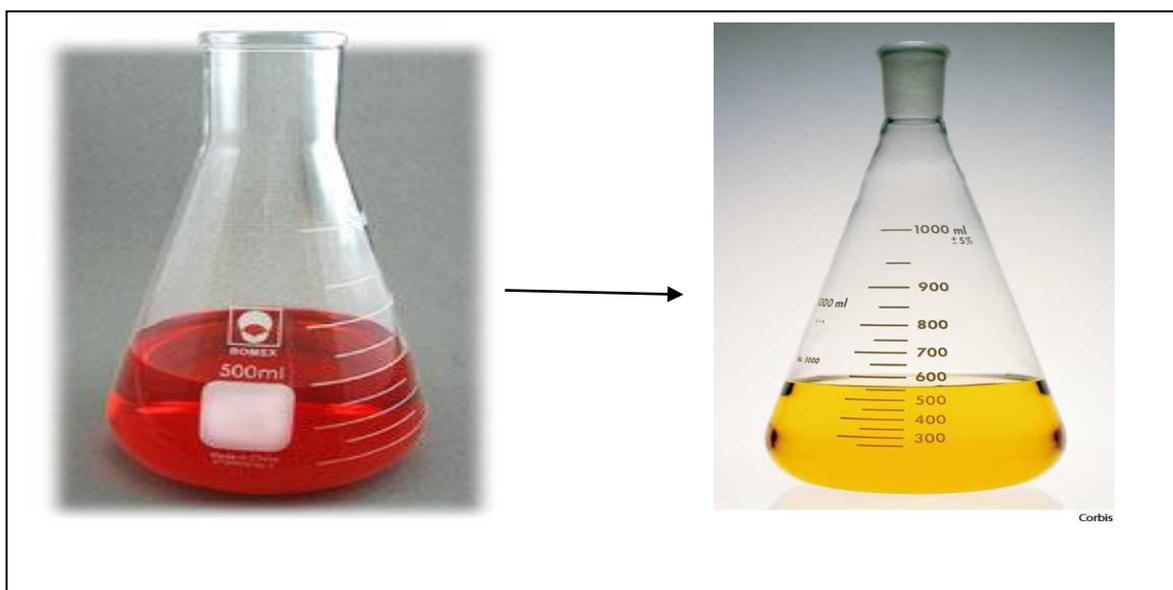
## II.2. Démarche expérimentale :

Le mélange d'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  et de bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  solide, préparé dans des proportions bien définies, est introduit dans un creuset en alumine, ce dernier est introduit dans un réacteur en quartz relié par l'intermédiaire d'un circuit gazeux à la bouteille d'argon et logé dans un four programmé à une température désirée. Pour contrôler le débit d'argon et pourchasser les produits volatils de fin de réaction ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HBr}$ , ...), nous les avons piégés par un système de barbotage dans une solution basique ( $\text{NaOH}$ , 1N) d'une part et d'une solution acide ( $\text{HCl}$ , 1N) d'autre part.

A la fin de chaque réaction, le produit synthétisé à l'état solide est dissous dans une solution  $\text{HCl}$  (0.05N) sous agitation magnétique, le mélange est ensuite centrifugé à une vitesse de 500 tours/min pendant 3 minutes afin de séparer les particules de l'oxyde non réagi. 10 ml de cette solution (centrifugat) au quelle on ajoute 10 ml d'une solution tamponnée à  $\text{pH} = 5,6$  sont chauffée jusqu'à une température de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , puis une pincée d'acide ascorbique et 3 à 4 gouttes de l'indicateur coloré d'orange xylénol sont ajoutés.

L'ensemble est titré par une solution EDTA (0.01 M) jusqu'au changement de couleur de violet-rouge vers jaune claire.

La figure 13 représente les couleurs observées avant et après le titrage complexométrique.



**Figure13** : couleurs de la solution avant et après titrage.

Pour chaque expérience, on réalise trois essais afin d'avoir un volume moyen d'équivalence. La concentration de  $\text{LaBr}_3$  est déterminée selon l'équation :

$$C_1V_1 = C_2V_2$$

$C_1$  : La concentration de l'EDTA (0.01).

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

$C_2$  : La concentration de la solution de tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$ .

$V_2$  : Le volume de la solution de tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$  (10 ml).

### II.3. 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'échantillons (quelque 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) [51]. 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.

### II.4. Grandeurs thermodynamiques :

Nous avons relevé dans la littérature [52], toutes les grandeurs thermodynamiques de référence des produits et réactifs intervenants dans la réaction de synthèse du tribromure de lanthane (tableau 6). Elles seront utilisées pour calculer les fonctions thermodynamiques et étudier la faisabilité de la réaction de synthèse en fonction de la température.

**Tableau 6** : Grandeur thermodynamique de référence.

Constituent	$\Delta_f H^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> ) à 298 K	$S^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) à 298 K	$C_p^\circ$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$La_2O_3$ (s)	-1793.7	127.3	108.8
$NH_4Br$ (s)	-271.54	112.81	96
$LaBr_3$ (s)	-904.4	177.1	105.56
$NH_3$ (g)	-45.9	192.8	35.1
$H_2O$ (g)	-241.8	188.8	33.6
$H_2O$ (l)	-285.8	70	75.3

Enthalpie molaire de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{vap}H^\circ(H_2O) = 40.657 \text{ KJ.mol}^{-1}$  à  $T_{vap} = 373 \text{ K}$

**CHAPITRE III**  
**RESULTATS ER DISCUSSION**

## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

#### III.1. Aspect thermodynamique de la réaction :

Prévoir la nature de la réaction après la mise en contact de deux réactifs est possible grâce à des calculs thermodynamiques en utilisant des bases de données très bien alimentées et très fiable. Ces calculs identifient les produits obtenus en fonction des conditions générale de la réaction étudiée (température, pression, composition du mélange). Toutefois, ils ne prévoient pas la vitesse auxquelles se produisent les réactions, et n'apportent en général que peu d'informations quant aux mécanismes réactionnels. En revanche, l'étude thermodynamique des systèmes réactifs constitue une première étape indispensable pour étudier la réaction. Elle permet de déterminer les paramètres thermodynamique 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 système et elles permettent de préciser le sens et ou la possibilité du déroulement spontané du processus.

La réaction de synthèse de tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$  à partir de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  par vois sèche en présence du bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$  peut être symbolisée par l'équation bilan suivante :



En utilisant les données thermodynamique relevée dans la littérature, nous avons calculé les grandeurs thermodynamiques standard concernant l'enthalpie de réaction  $\Delta_r H^\circ$ , l'entropie de réaction  $\Delta_r S^\circ$  et l'enthalpie libre standard de réaction  $\Delta_r G^\circ$ . 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 (1) :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = 2 \Delta_f H^\circ(\text{LaBr}_3, s) + 6 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_3, g) + 3 \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - 6 \Delta_f H^\circ(\text{NH}_4\text{Br}, s) - \Delta_f H^\circ(\text{La}_2\text{O}_3, s) \quad (1)$$

L'entropie standard est calculée, en utilisant aussi la loi de Hess, selon l'équation (2) :

$$\Delta_r S_{298}^\circ = 2S^\circ(\text{LaBr}_3, s) + 6S^\circ(\text{NH}_3, g) + 3S^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - 6S^\circ(\text{NH}_4\text{Br}, s) - S^\circ(\text{La}_2\text{O}_3, s) \quad (2)$$

Par suit, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard de réaction, à 298 K, selon l'équation (3)

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + T \Delta_r S_{298}^\circ \quad (3)$$

La connaissance des capacités thermiques à pression constante de chacun des produits et réactifs nous permet de calculer les grandeurs thermodynamique 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 (4) et (5) :

$$\Delta_r H_T^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ - \int_{298}^T \Delta_r C_p^\circ(1) dT \quad (4)$$

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

$$\Delta_r C_p^\circ(1) = 2C_p^\circ(\text{LaBr}_3, s) + 6C_p^\circ(\text{NH}_3, g) + 3C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - 6C_p^\circ(\text{NH}_4\text{Br}, s) - C_p^\circ(\text{La}_2\text{O}_3, s) \quad (5)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (5) et (6) :

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_P^\circ (1)}{T} dT \quad (6)$$

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

Par la suite, nous pouvons calculer l'enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température selon l'équation (7) :

$$\Delta_r G_T^\circ = \Delta_r H_T^\circ - T \Delta_r S_T^\circ \quad (7)$$

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 entropie de changement d'état physique. Selon la température expérimentale, nous pouvons considérer les domaines suivants :

- **298 K < T < 373 K** : H<sub>2</sub>O est à l'état liquide, l'équation (4) et (5) sont valables et peuvent être utilisées pour calculer l'enthalpie libre standard de réaction selon l'équation (7).
- **373 K < T < 606 K** : H<sub>2</sub>O est à l'état gazeux, il conviendra de tenir compte de l'enthalpie de vaporisation de l'eau à la température T<sub>vap</sub> = 373 K. Ainsi, pour des températures allant de la température ambiante 298 K jusqu'à 606 K qu'est la température de sublimation de NH<sub>4</sub>Br.

L'enthalpie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (8), (9) et (10) :

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \Delta_r H_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \Delta_r C_P^\circ (1) dT + 3\Delta_{vap} H_{373}^\circ (H_2O) + \int_{373}^{606} \Delta_r C_P^\circ (2) dT \quad (8)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(1) = 2C_p^\circ(\text{LaBr}_3, s) + 6C_p^\circ(\text{NH}_3, g) + 3C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - 6C_p^\circ(\text{NH}_4\text{Br}, s) - C_p^\circ(\text{La}_2\text{O}_3, s) \quad (9)$$

$$\Delta_r C_p^\circ(2) = 2C_p^\circ(\text{LaBr}_3, s) + 6C_p^\circ(\text{NH}_3, g) + 3C_p^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - 6C_p^\circ(\text{NH}_4\text{Br}, s) - C_p^\circ(\text{La}_2\text{O}_3, s) \quad (10)$$

L'entropie standard de réaction en fonction de la température est calculée à partir des équations (9), (10) et (11) :

$$\Delta_r S_T^\circ = \Delta_r S_{298}^\circ + \int_{298}^{373} \frac{\Delta_r C_p^\circ(1)}{T} dT + 3 \frac{\Delta_{vap} H_{373}^\circ(\text{H}_2\text{O})}{T_{vap}} + \int_{373}^{606} \frac{\Delta_r C_p^\circ(2)}{T} dT \quad (11)$$

Les résultats obtenus à la température ambiante ( $T = 298$ ) sont récapitulés dans le tableau suivant :

**Tableau 7** : Grandeurs thermodynamiques standard à  $T = 298$  K.

	T = 298 K
$\Delta_r H_{298}^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	481,34
$\Delta_r S_{298}^\circ (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	916,84
$\Delta_r G_{298}^\circ (\text{KJ.mol}^{-1})$	208,12

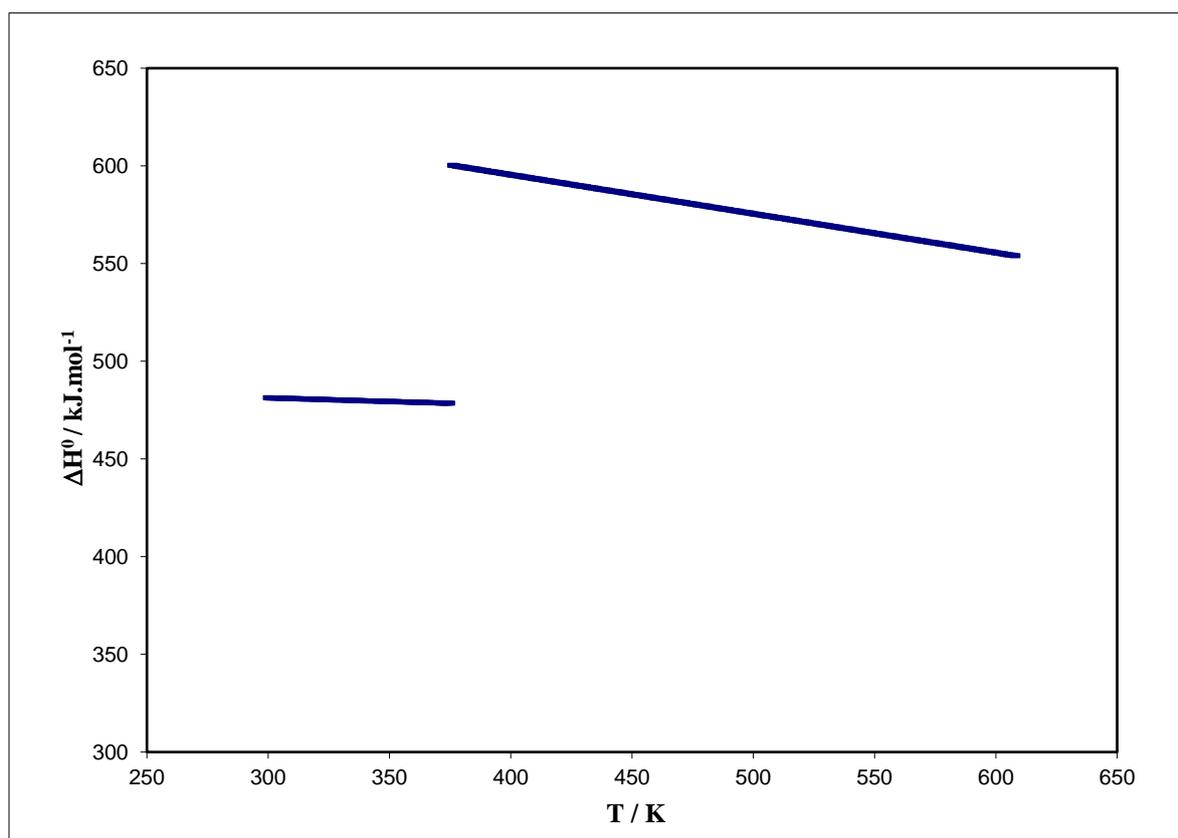
D'après les résultats de calcul, on constate que la réaction est endothermique à la température ambiante  $\Delta_r H_{298}^\circ > 0$ .

De plus, l'enthalpie libre standard de réaction est positive, cela signifie que la réaction n'est pas favorable dans les conditions standard à température ambiante.

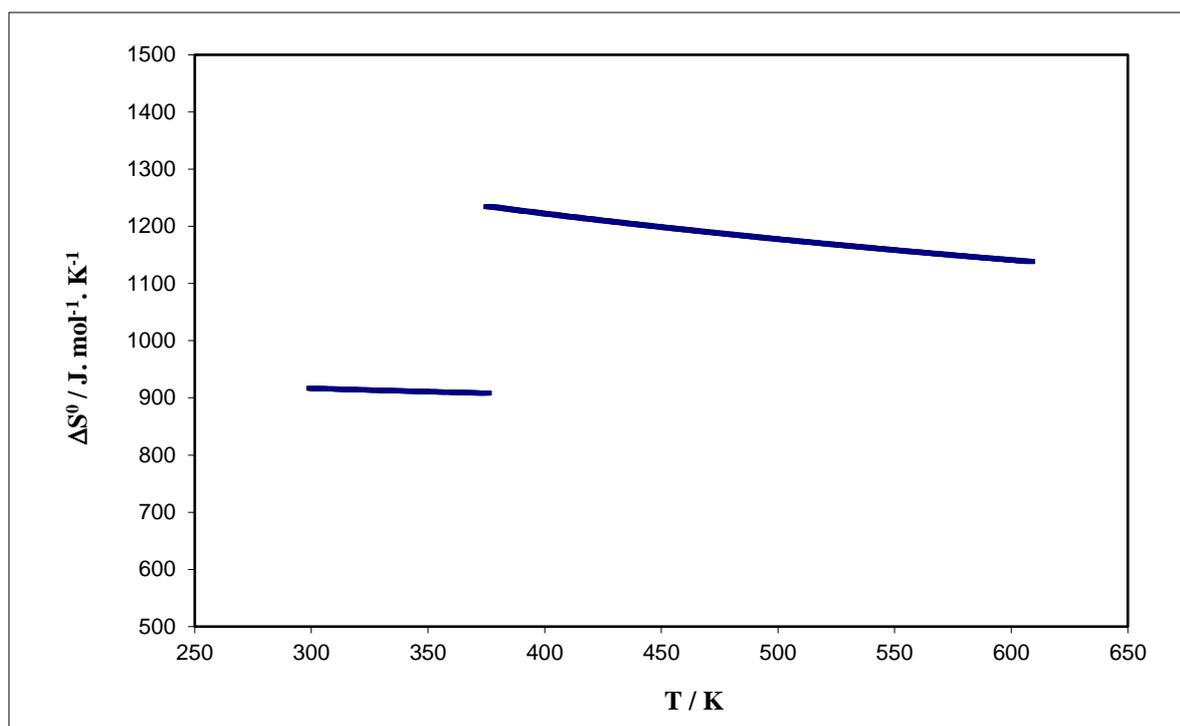
En faisant varier la température de la température ambiante jusqu'à  $T = 606$  K, nous pouvons représenter graphiquement l'évolution des grandeurs thermodynamique standard en fonction de  $T$  (figures 14, 15,16).

La figure 14 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 (figure15), 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 l'augmentation de la température (figure16), cela explique que l'augmentation de la température favorise la synthèse du tribromure de lanthane.

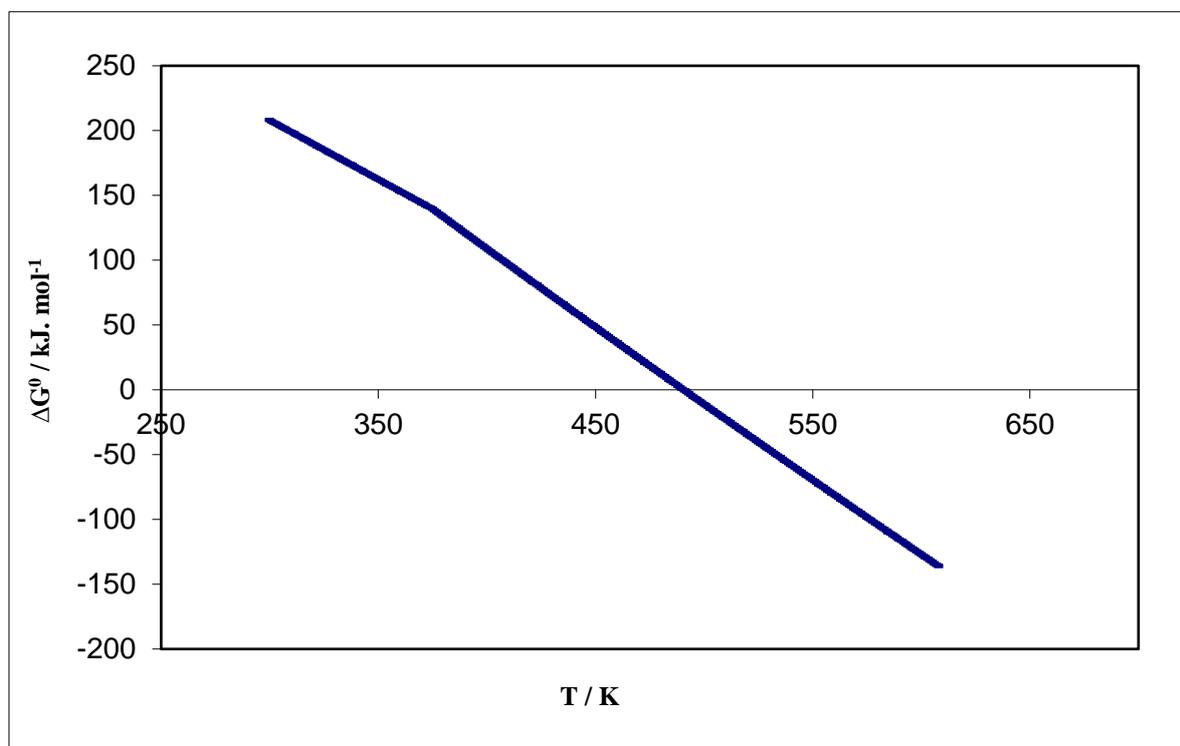
A partir du graphe de la figure 16, on peut déduire une température d'inversion  $T = 489$ K, au-delà de laquelle la réaction devient favorable ( $\Delta_r G_T^\circ < 0$ ).



**Figure 14** : Enthalpie standard de réaction en fonction de la température.



**Figure15** : Entropie standard de réaction en fonction de la température.



**Figure16** : Enthalpie libre standard de réaction en fonction de la température.

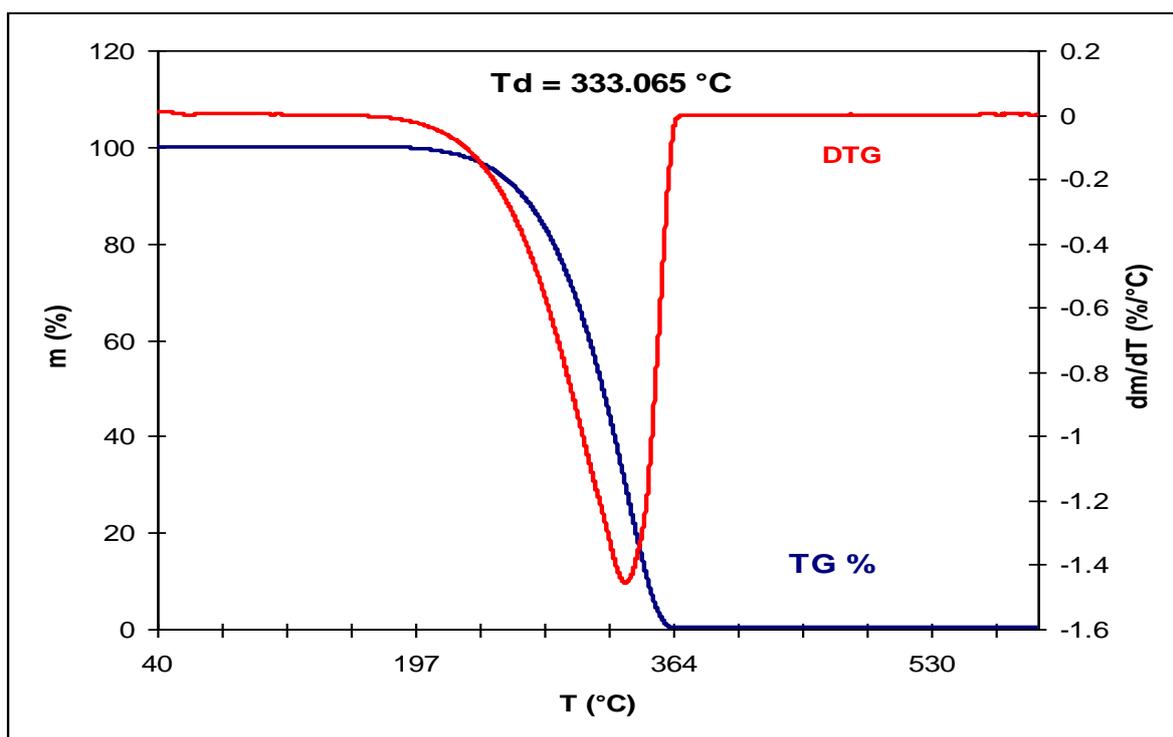
### III.2. Caractérisation des réactifs :

#### III.2.1. Analyse thermique de bromure d'ammonium NH<sub>4</sub>Br :

L'analyse thermique par TG/DTG pour le bromure d'ammonium NH<sub>4</sub>Br, sous atmosphère d'azote, montre que NH<sub>4</sub>Br commence à perdre la masse à 179 °C et la grande perte de masse est observée vers 333 °C qui correspond à sa température de décomposition, c'est-à-dire que le bromure d'ammonium passe de l'état solide à l'état gazeux, en produisant deux gaz l'ammoniac NH<sub>3</sub> et le bromure d'hydrogène HBr selon la réaction suivante :



La figure 17 montre les courbes TG/DTG obtenues à 10 °C/min, sous atmosphère d'azote (gaz inerte), pour le bromure d'ammonium NH<sub>4</sub>Br.



**Figure 17 :** Courbes TG/DTG de bromure d'ammonium NH<sub>4</sub>Br obtenus à 10 °C/min sous atmosphère d'azote.

### III.2.2. Analyse thermique de l'oxyde de lanthane $\text{La}_2\text{O}_3$ :

Pour l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$ , on n'a pas fait l'analyse thermique, mais d'après la littérature [53], cet oxyde est stable pour des températures inférieures à 2000 K.

### III.3. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse :

Dans ce travail, nous allons étudier l'effet de trois paramètres qui semble avoir une influence sur le rendement de la réaction de synthèse de  $\text{LaBr}_3$  par voie sèche, à savoir, le temps de contact, la stœchiométrie et la température.

#### III.3. 1. Influence du temps de contact :

L'étude de l'influence du temps du contact sur le rendement de la réaction a été réalisée en faisant varier ce dernier de 10 à 90 minutes en maintenant les deux autres paramètres constants : proportion stœchiométriques des réactifs en moles  $\text{La}_2\text{O}_3$ :  $\text{NH}_4\text{Br} = 1 : 6$  et température expérimentale  $T = 250^\circ\text{C}$ .

Ce premier paramètre (temps de contact) est vraiment important pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre et avoir le rendement optimal. La quantité du tribromure de lanthane obtenu à la fin de chaque expérience est déterminée par la méthode de dosage complexométrique. On réalisera pour chaque expérience trois essais, ensuite, on calcule le rendement de la réaction.

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 origine : réaction parasites et pertes lors des diverses étapes de la synthèse (filtration, séchage,...).

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

$$R = \frac{\text{masse de produit obtenu}}{\text{masse de produit théorique}} * 100 = \frac{\text{nombre de moles obtenues}}{\text{nombre de moles théorique}} * 100$$

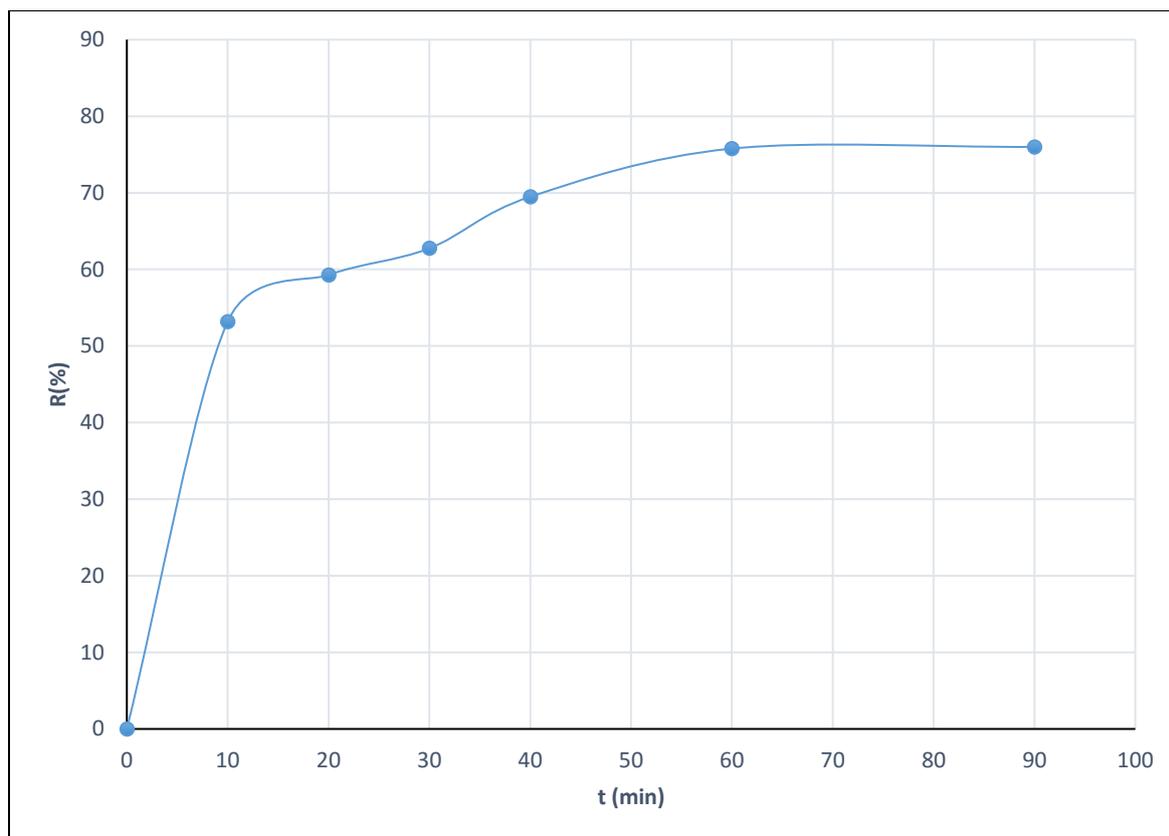
La masse de produit obtenu : est la masse synthétisée ou la masse expérimentale.

La masse de produit théorique : est la masse de produit correspondant à un rendement de 100%, qui peut être calculée à partir de la masse des réactifs utilisés.

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet du temps de contact sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 8 et représentés graphiquement dans la figure 18.

**Tableau 8 :** Influence de temps de contact.

Temps de contact (min)	Volume de l'EDTA V (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{LaBr}_3$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Masse expérimentale de $\text{LaBr}_3$ (g)	Masse théorique de $\text{LaBr}_3$ (g)	Rendement R (%)
10	8.1 8.2 8.2	8.16	0.00163	0.6184	1.1621	53.19
20	9.1 9.1 9.1	9.1	0.00182	0.6891	1.1621	59.27
30	9.7 9.6 9.6	9.63	0.00193	0.7295	1.1621	62.75
40	10.6 10.7 10.7	10.66	0.00213	0.8077	1.1621	69.48
60	11.5 11.7 11.7	11.63	0.00233	0.8809	1.1621	75.77
90	11.5 11.8 11.7	11.66	0.00233	0.8834	1.1621	75.99



**Figure18** : Rendement de la réaction en fonction du temps de contact.

Les résultats de la figure 18, montrent une augmentation du rendement de la réaction (R%) en fonction du temps. A partir de 60 min, on constate que le rendement se stabilise autour de 75,77%. On peut déduire donc, que le temps de contact optimal pour la synthèse de  $\text{LaBr}_3$  est  $t = 60$  minutes.

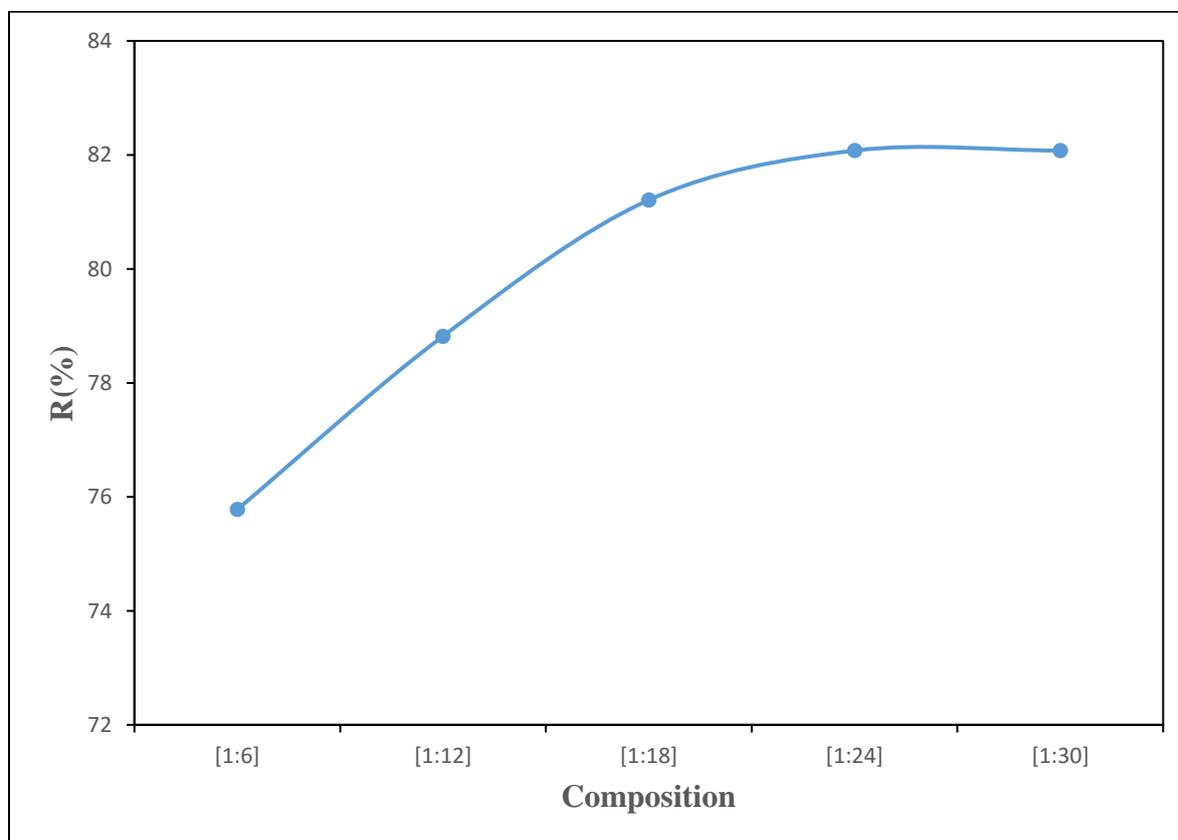
### III.3. 2. Influence de la stœchiométrie :

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

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la stœchiométrie sur le rendement de la réaction sont récapitulés dans le tableau 9 et représentés graphiquement sur la figure 19.

**Tableau 9** : Influence de stœchiométrie.

Stœchiométrie en moles	Volume de l'EDTA V (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{LaBr}_3$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Masse expérimentale de $\text{LaBr}_3$ (g)	Masse théorique de $\text{LaBr}_3$ (g)	Rendement R (%)
[1 :6 ]	11.5 11.7 11.7	11.63	0.00233	0.8809	1.1621	75.77
[1 :12]	12.1 12.1 12.1	12.10	0.00242	0.9163	1.1621	78.81
[1 :18]	12.4 12.5 12.5	12.46	0.00249	0.9440	1.1621	81.20
[1 :24]	12.6 12.6 12.6	12.60	0.00252	0.9541	1.1621	82.07
[1 :30]	12.5 12.7 12.6	12.60	0.00252	0.9541	1.1621	82.07

**Figure 19** : Rendement de la réaction en fonction de la stœchiométrie.

Ces résultats montrent une augmentation du rendement de la réaction R (%) en fonction de l'excès de la masse du réactif  $\text{NH}_4\text{Br}$  jusqu'à la stœchiométrie en moles  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$ . Au-delà, on constate que le rendement se stabilise à une valeur de 82.07%.

On peut conclure, que les proportions optimales en moles des réactifs pour la synthèse de  $\text{LaBr}_3$  est [1 :24].

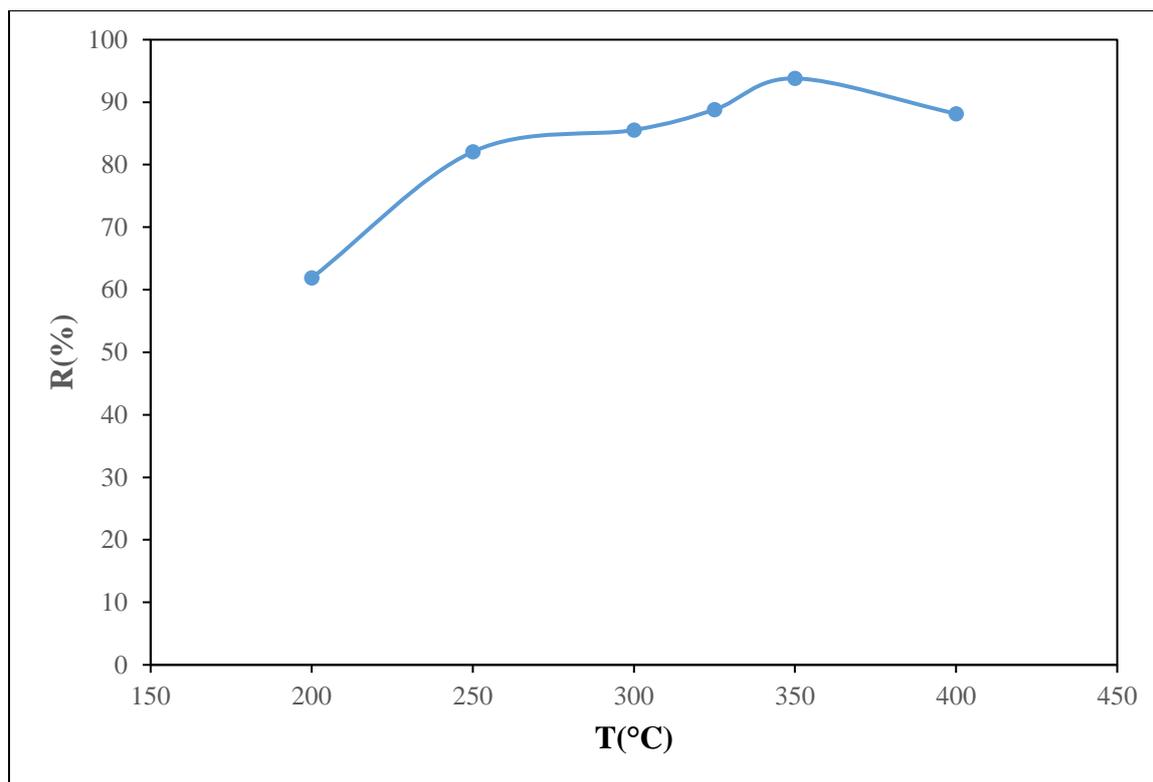
### III.3. 3. Influence de la température :

L'influence de la température sur le rendement de la réaction a été étudiée en faisant varier celle-ci de 200 °C à 400 °C, en maintenant les deux autres paramètres constants ( $t = 60$  min et stœchiométrie en moles [1 :24]).

Les résultats expérimentaux obtenus pour l'effet de la température sur le rendement de la réaction sont donnés dans le tableau 10 et représentés graphiquement sur la figure20.

**Tableau 10** : Influence de la température.

Température T (°C)	Volume de l'EDTA (ml)	Volume Moyen $V_m$ (ml)	Concentration de $\text{LaBr}_3$ ( $\text{mol.l}^{-1}$ )	Masse expérimentale de $\text{LaBr}_3$ (g)	Masse théorique de $\text{LaBr}_3$ (g)	Rendement R (%)
200	9.5 9.5 9.5	9.5	0.0019	0.7194	1.1621	61.88
250	12.6 12.6 12.6	12.6	0.00252	0.9541	1.1621	82.10
300	13.2 13.1 13.1	13.133	0.00263	0.9945	1.1621	86.86
325	13.6 13.7 13.6	13.633	0.00273	1.0324	1.1621	88.80
350	14.4 14.4 14.4	14.4	0.00288	1.0904	1.1621	93.80
400	13.4 13.6 13.6	13.533	0.00270	1.02480	1.1621	88.15



**Figure 20** : Rendement de la réaction en fonction de la température.

D'après ces résultats, on observe une augmentation du rendement de la réaction R (%) avec la température jusqu'à 350 °C. Au-delà, le rendement diminue légèrement, ceci est dû vraisemblablement aux pertes du  $\text{NH}_4\text{Br}$  dues à sa forte sublimation aux températures élevées, et l'excès de ce réactif ne peut compenser ces pertes. Le rendement maximal correspond à 93.80 %, la température optimale est donc  $T = 350$  °C.

Compte tenu des observations précédentes, nous pouvons conclure que les conditions optimales pour la synthèse du tribromure de lanthane sont les suivantes : temps de contact  $t = 60$  minutes, stœchiométrie en moles  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$  et la température  $T = 350$  °C. Dans ces conditions le rendement de la réaction atteint 93.80%.

## **Conclusion**

## CONCLUSION

Dans ce travail nous avons synthétisé le tribromure de lanthane  $\text{LaBr}_3$  par voie sèche à partir de l'oxyde de lanthane  $\text{La}_2\text{O}_3$  en présence du bromure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{Br}$ . 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 la composition chimique) sur le rendement de la réaction de synthèse a été étudiée.

L'étude thermodynamique de la température ambiante jusqu'à  $T = 606 \text{ K}$ , a montré que cette réaction est endothermique sur tout le domaine de température étudié. De même, cette étude a montré que l'entropie de cette réaction est positive de la température ambiante jusqu'à  $T = 606 \text{ K}$ , en raison de l'augmentation du désordre. La contribution enthalpique et entropique conduit à une enthalpie libre de réaction qui diminue avec l'augmentation de la température.

Le résultat de calcul a montré que la réaction n'est pas favorable dans les conditions standards à température ambiante ( $\Delta_r G^\circ > 0$ ), et que l'augmentation de la température favorise la synthèse du tribromure de lanthane avec une température d'inversion  $T = 489 \text{ K}$ .

L'étude de l'influence des différents paramètres de synthèse (température, temps de contact et composition chimique) a montré que le rendement de la réaction est optimal pour un temps de contact  $t = 60$  minutes, une stœchiométrie en moles  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1 : 24$  et une température  $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , avec un rendement qui atteint 93.80%.

En termes de perspectives, il serait intéressant de réaliser la fusion et la distillation sous vide du produit de synthèse pour pouvoir séparer les impuretés ( $\text{LnOX}$  ( $\text{Ln}=\text{lanthanide}$  et  $\text{X}=\text{halogène}$ )), et synthétiser un halogénure de haute pureté pouvant être utilisés pour une étude physico-chimique et thermodynamique.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] 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).
- [2] Rare Earth Elements, A briefing note by the Geological Society of London, December (2011).
- [3] Sameh Athmani, « étude des couches minces à bas de terre rare destinées à la protection des matériaux contre la corrosion », mémoire de Magister de l'université de Souk-Ahras, algérie (2013).
- [4] L. Rycerz, E. Ingier-stocka, M. Berkani and M. Gaune-Escard, thermodynamic Functions of  $CeBr_3$  and Congruently Melting  $M_3CeBr_6$  Compounds (M=Rb, Cs), J. Chem. Eng. Data (2008), (53) 1453-1457.
- [5] Nicolas, D. étude d'agrégats d'oxydes de terres rares (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I) (2007).
- [6] Flahaut, J. elements des terres rares. Collection de monographies de chimie (1969).
- [7] R. Perrier. Terres rares et lanthanides. (2011).
- [8] Gupta, C. K., Krishnamurthy, N. Extractive metallurgy of rare earths. International Materials Reviews, (1992), 37(1), 197-248.
- [9] POURTIER Emilie, « Les lanthanides dans les fluides géologiques : étude expérimentale des propriétés thermodynamiques standard et des solubilités PASCAL », thèse de Doctorat de l'université BLAISE (2006).
- [10] Fastiha Mendil, Madjid Berkani, Abdelmaek Zamouche and Leszek Rycerz Determination of the optimum conditions for the synthesis of praseodymium (III) chloride comptes Rendus Chimie, (2013), (16) 797-798.
- [11] F. Auzel, Quarante ans de télécommunication optique, Signaux n°99, Décembre, (2002).
- [12] Jouini, A. Étude thermodynamique des systèmes :  $MIPO_3-Y(PO_3)_3$  (MI= Li, K et Cs): Synthèse et détermination structurale de  $PrP_3O_9 \cdot 3H_2O$ ,  $Pr(PO_3)_3$  et  $NaLnP_2O_7$  Propriétés optiques de  $Pr^{3+}$  et  $Nd^{3+}$  dans  $LnP_3O_9 \cdot 3H_2O$ ,  $Ln(PO_3)_3$  et  $NaLnP_2O_7$  (Ln= Pr, Nd) (Doctoral dissertation, Lyon 1) (2004).

- [13] Alain Lévêque et Patrick Maestro, Terres rares. Editions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, (J6 630).
- [14] Meriem Lemmouchi « Propriété réactives des triflates des lanthanides et des actinides », mémoire de magister de l'université de Batna, Algérie (2010).
- [15] Meriem Bensliman, « Synthèse, structure cristalline, analyse thermique et propriété magnétiques de complexes à base de lanthanide trivalents et de métaux de transition », thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine, Algérie (2011).
- [16] Greenwood Norman N et Earnshaw Alan. Chemistry of the Elements. Oxford (1984).
- [17] Caravan. P, Ellison. J. J, McMurry. T. J, et Lauffer, R. B. Gadolinium (III) chelates as MRI contrast agents: structure, dynamics, and applications. Chemical reviews, (1999), 99(9), 2293-2352.
- [18] BLASSE, G. Rare earth spectroscopy in relation to materials science. Materials chemistry and physics, (1992), 31(2), 3-6.
- [19] WALLACE. D.N.). The use of rare earth elements in zeolite cracking catalysts. ACS Symposium Series (USA), 164, p. 101 (1981).
- [20] Nunan, J. G., Robota, H. J., Cohn, M. J., & Bradley, S. A. Physico-chemical properties of Ce-containing three-way catalysts and the effect of Ce on catalyst activity. Journal of Catalysis, (1992), 133(2), 309-324.
- [21] Diwell, A. F., Rajaram, R. R., Shaw, H. A., & Truex, T. J. The role of ceria in three-way catalysts. Studies in Surface Science and Catalysis (1992), 71, 139-152.
- [22] GADEA, J. C. Les terres rares dans l'industrie du verre. L'industrie Céramique.1990, (854), 744-748.
- [23] Łączka, M., & Stoch, L. Rare earth elements as components of special glasses. Journal of the Less Common Metals, (1990), 166(1), 163-171.
- [24] HERRIGAN, R. V. Rare earth polishing compounds. ACS Symposium Series (USA), (1981).
- [25] Stevens, R. Zirconia and Zirconia Ceramics, Written for Magnesium Elektron by. Magnesium Elektron (1986).
- [26] LINEBARGER, H. F et McCLUHAN, T. K. The role of rare earth elements in the production of nodular iron. ACS Symposium Series (USA), (1981), 19-42.

- [27] LUYCKK, L.A. The rare earth metals in steel. ACS Symposium Series (USA), (1981),164, p. 43.
- [28] HIRSCHHORN, I.S. The rare earth metals, new applications. Chem. Tech. (USA), (1971), 5, p.314.
- [29] Strnat, K., Hoffer, G., Olson, J., Ostertag, W., & Becker, J. J. A family of new cobalt-base permanent magnet materials. Journal of Applied Physics, (1967), 38(3), 1001-1002.
- [30] Greidanus, F. J, et Zeper, W. B. Magneto-optical storage materials. MRS Bulletin, (1990), 15(04), 31-39.
- [31] YVARS. M. Panorama des céramiques dans l'industrie nucléaire. Annales de chimie. (1985), 10 (3), 197-218.
- [32] Paul Caro, Patrice Christmann. L'importance stratégique des terres Rares, Conférence Forum du Futur –Minerve, Ecole militaire (2012).
- [33] Weber, R. J., & Reisman, D. J. Rare earth elements: A review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. US EPA Region (2012).
- [34] CORNIOU, M. 2012. « La ruée vers les terres rares ». Québec Science. (2012), 17-21.
- [35] Massari, S. et Ruberti, M. Rare earth elements as critical raw materials: Focus on international markets and future strategies. Resources Policy, (2013), 38(1), 36-43.
- [36] MAMPAEY, L. Terres rares : ombre chinoise sur notre économie verte, Note d'Analyse du GRIP, Bruxelles, (2012).
- [37] Wübbecke, J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry. Resources Policy, (2013), 38(3), 384-394.
- [38] Hayes-Labruto, L., Schillebeeckx, S. J., Workman, M., & Shah, N. Contrasting perspectives on China's rare earths policies: Reframing the debate through a stakeholder lens. Energy Policy, (2013), 63, 55-68.
- [39] Schüler, D., Buchert, M., Liu, R., Dittrich, S, et Merz, C. Study on rare earths and their recycling. Öko-Institut eV Darmstadt (2011).
- [40] United States Geological Survey. Mineral Commodity Summaries (2014).

- [41] Paillard, C. A. La question des minerais stratégiques, enjeu majeur de la géoéconomie mondiale. *Géoéconomie*, (2011), (4), 17-32.
- [42] Christmann, P. Les nouvelles ressources en minerais stratégiques : l'exemple des terres rares. *Géoéconomie*, (2011), (4), 75-86.
- [43] Clamadieu, J. P., & Butstraen, E. Les terres rares, des matières premières minérales stratégiques. In *Annales des Mines-Responsabilité et environnement*. (2010), (2), 92-98.
- [44] Gadzuric, S. G. Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques, de transport et structurales de systèmes de bromures de lanthanides Prédiction par méthodes statistiques de data mining (Doctoral dissertation, Université de Provence. Section sciences) (2006).
- [45] R.A. Sharma, R.A.Roge, *J.Am.Ceram.Soc*, (1992), 75(9) 2484.
- [46] M.Gaune-Escard, A. Bogacz, L.W.Szczepaniak, *Thermochim.Acta*, (1994),(236) 67-80.
- [47] Leigh, G. J. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry*, 8th edition, Rare Earth Element, Sc,Y ,La-Lu,Compounds with Carbon Springer ,Berlin and Heidelberg, Volume 12b (1994).
- [48] Manchanda, R. K. Characteristics and performance of thin  $\text{LaBr}_3$  (Ce) crystal for hard X-ray astronomy. *Advances in Space Research*. (2011), 47(1), 30-36.
- [49] Pribil, R. present state of complexometry-IV, determination of rares earths. *Talanta*, (1967), 14(6), 619-627.
- [50] Mendham, J. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck Supérieur (2005).
- [51] Philippini, V. Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides (III) (Doctoral dissertation, Université de Paris-Sud (2007).
- [52] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 87th Edition, CRC Press (Taylor and Francis Group), Boca Raton, FL, USA, 2007.
- [53] Adachi. G, Imanaka. N, Kang, Z. C. *Binary rare earth oxides (Vol. 4)*. Springer Science & Business Media (2004).