



## Mémoire de Master

Présenté par :

- CHEBBI Salma
- BENKETFI Ali

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

*Spécialité : Chimie analytique*

**Thème :**

Modélisation par la méthode des plans d'expériences de la  
synthèse du bromure de gadolinium (III)

**Soutenu le : 25/06/2023**

**Devant le jury composé de :**

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
AIT BRAHAM Laila	Chimie	Présidente
SIFAOUI Hocine	Chimie	Examinateur
BERKANI Madjid	Chimie	Encadrant
HAROUNE Salima	Génie des Procédés	Co-Encadrant

**2022-2023**

## **Remerciements**

*Avant tout, nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné la force, la volonté et la patience pour réaliser ce travail.*

*Nous remercions Monsieur BERKANI Madjid et Madame HAROUNE Salima pour avoir accepté de nous encadrer, pour l'aide précieuse qu'ils nous ont donnée, pour leurs remarques et leurs conseils. Nous sommes profondément reconnaissants pour leur contribution inestimable.*

*Nous tenons également à remercier le Directeur du Laboratoire, ainsi que l'Ingénieur du Laboratoire, pour leur accueil et leur guidance.*

*Enfin, nous exprimons notre gratitude envers tous les membres du jury pour leur participation et leur évaluation de notre travail.*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes très chers parents, qui m'ont aidé et soutenu durant  
mes études.*

*A mes frères Bouaziz, Ziane et Aksel.*

*A mes chère sœurs Soulaf et Zina.*

*A tous les membres de famille qui m'en aidé de près et  
de loin.*

*A mes très chers amis (es).*

*A celui qui a partagé avec moi ce travail.*

*Salma*

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail :*

*A mes chers parents adorables. Un grand merci pour eux de m'avoir soutenue durant mon parcours scolaire et universitaire, ainsi pour le fait de m'avoir orienté et guidé sur le droit chemin.*

*Je dédie également ce travail à mes frères : Yahya, Ahcene, Belkacem, Daoud et Aymen, et à mes sœurs : Zahra et Imane. Sans oublier ma chère famille Benketfi et la famille Ait Brahamen en général. Un salut solennel à mon binôme Salma, ainsi qu'à mes meilleurs amis, un par un, et à toutes les personnes qui m'ont soutenu de près ou de loin, en particulier à la personne avec laquelle je partage des sentiments très spéciaux.*

*Une pensée spéciale à mon encadrant Madjid BERKANI pour sa gentillesse, sa générosité dans le travail et son soutien constant.*

*Ali*

## Sommaire

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

### **Chapitre I : Etude bibliographique**

#### **Partie 1 : Généralités sur les lanthanides**

I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Propriétés physiques et chimiques .....	4
I.1.3. Abondance et distribution dans la croûte terrestre.....	5
I.1.4. Minerais de terres rares.....	6
I.1.5. Méthodes d'extraction et de purification .....	8
I.1.6. Application.....	8

#### **Partie 2 : Les halogénures de lanthanides**

I.2.1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides.....	10
I.2.2. Application des halogénures de lanthanides .....	10
I.2.3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides.....	12

#### **Partie 3 : Généralités sur les plans d'expériences**

I.3.1. Présentation.....	13
I.3.2. Plan factoriel complet à deux niveaux $2^3$ .....	14
I.3.2.1. Plan d'expériences .....	14
I.3.2.2. Modélisation.....	15
I.3.2.3. Analyse statistique des résultats .....	16
I.3.3. Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux $2^{3-1}$ .....	19
I.3.3.1. Plan d'expériences .....	19
I.3.3.2. Modélisation.....	20

#### **Partie 4 : Résultats antérieurs sur la synthèse du bromure de gadolinium (III) et modélisation par la méthode des plans d'expériences.**

I.4.1. Aspect thermodynamique de la réaction .....	21
I.4.2. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse .....	21
I.4.3. Modélisation par la méthode des plans d'expériences .....	21

## Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

II.1. Le dispositif expérimental .....	24
II.2. Synthèse de tribromure de gadolinium $GdBr_3$ par voie sèche .....	26
II.2. 1. Les paramètres étudiés .....	26
II.2. 2. Les réactifs utilisés .....	26
II.2. 3. Démarche expérimentale .....	27

## Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium (III).....	29
III.2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....	30
III.2. 1. Plan factoriel complet à deux niveaux $2^3$ .....	30
III.2. 1. 1. Plan d'expériences .....	30
III.2. 1. 2. Modélisation .....	31
III.2. 1. 2. 1. Analyse statistique .....	31
III.2. 1. 2. 2. Digramme des résidus .....	35
III.2. 1. 3. Graphique des effets principaux et d'interaction .....	36
III.2. 1. 3. 1. Graphique des effets principaux .....	36
III.2. 1. 3. 2. Diagramme des interactions .....	37
III.2. 1. 4. Graphique de contour de réponse.....	38
III.2. 2. Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux $2^{3-1}$ .....	40
III.2. 2. 1. Plan d'expériences .....	40
III.2. 2. 2. Modélisation .....	41
III.2. 2. 2. 1. Analyse statistique .....	41
III.2. 2. 2. 2. Digramme des résidus .....	44
III.2. 2. 3. Graphique des effets principaux .....	44
III.2. 2. 4. Graphique de contour de réponse.....	45
<b>Conclusion.....</b>	<b>48</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>49</b>

## Liste des figures

<b>Figure I. 1</b> : Les terres rares dans le tableau périodique des éléments .....	3
<b>Figure I. 2</b> : Réserves d'éléments de terres rares dans les principaux pays du monde.....	6
<b>Figure I. 3</b> : Les mines de Bayan Obo en Chine .....	7
<b>Figure I. 4</b> : Un minéral Monazite-(Ce) trouvé à Bald Mountain dans la ville d'Ossipee, dans le New Hampshire .....	7
<b>Figure I. 5</b> : Montage de distillation pour la purification de $LnX_3$ .....	12
<b>Figure I. 6</b> : Emplacements des points expérimentaux (•) aux sommets du cube.....	14
<b>Figure I. 7</b> : Un plan factoriel complet $2^3$ peut être divisé en deux plans factoriels fractionnaires $2^{3-1}$ , un plan noir et un plan gris.....	19
<b>Figure II. 1</b> : Dispositif expérimental de la synthèse du tribromure de gadolinium.....	24
<b>Figure II. 2</b> : Couleur de la solution avant le titrage .....	28
<b>Figure II. 3</b> : Couleur de la solution après le titrage .....	28
<b>Figure III. 1</b> : Diagramme de Pareto des effets normalisés.....	32
<b>Figure III. 2</b> : Droite de Henry des effets normalisés .....	33
<b>Figure III. 3</b> : Digrammes des résidus .....	35
<b>Figure III. 4</b> : Les effets principaux : (a) temps de contact, (b) stœchiométrie et (c) température .....	36
<b>Figure III. 5</b> : Les effets d'interactions : (a) temps de contact – stœchiométrie, (b) temps de contact – température et (c) stœchiométrie – température .....	37
<b>Figure III. 6 a</b> : Graphique de contour : temps de contact – stœchiométrie.....	38
<b>Figure III. 6 b</b> : Graphique de contour : temps de contact – température .....	39
<b>Figure III. 6 c</b> : Graphique de contour : température – stœchiométrie .....	39
<b>Figure III. 7</b> : Diagramme de Pareto des effets normalisés.....	42
<b>Figure III. 8</b> : Droite de Henry des effets normalisés .....	42
<b>Figure III. 9</b> : Digrammes des résidus .....	44
<b>Figure III. 10</b> : Les effets principaux : (a) temps de contact, (b) stœchiométrie et (c) température .....	45
<b>Figure III. 11 a</b> : Graphique de contour : temps de contact – stœchiométrie.....	46
<b>Figure III. 11 b</b> : Graphique de contour : temps de contact – température .....	46
<b>Figure III. 11 c</b> : Graphique de contour : température – stœchiométrie .....	47

## **Liste des tableaux**

<b>Tableau I. 1 :</b> Matrice d'expériences pour un plan $2^3$ .....	14
<b>Tableau I. 2 :</b> Matrice d'expériences pour un plan $2^{3-1}$ .....	20
<b>Tableau II. 1 :</b> Caractéristiques physico-chimiques de $Gd_2O_3$ et de $NH_4Br$ .....	26
<b>Tableau III. 1 :</b> Résultats de titrage complexométrique de $Gd^{3+}$ par l'EDTA .....	29
<b>Tableau III. 2 :</b> Les trois facteurs étudiés et leurs domaines de variation.....	30
<b>Tableau III. 3 :</b> Matrice des essais du plan $2^3$ et réponse R (%) mesurée .....	30
<b>Tableau III. 4 :</b> Paramètres statistiques pour un plan factoriels complet $2^3$ .....	31
<b>Tableau III. 5 :</b> Analyse de la variance.....	34
<b>Tableau III. 6 :</b> Matrice des essais du plan $2^{3-1}$ et réponse R (%) mesurée.....	40
<b>Tableau III. 7 :</b> Paramètres statistiques pour un plan factoriels complet $2^{3-1}$ .....	41
<b>Tableau III. 8 :</b> Analyse de la variance.....	43



# INTRODUCTION

## INTROUDUCTION

Les bromures et iodures de lanthanide sont des composés attrayant pour les doses dans des lampes à décharge à haute intensité [1] et les nouvelles sources lumineuses très efficaces avec des caractéristiques d'économie d'énergie [2]. Lorsqu'ils sont combinés avec d'autres halogénures métalliques, ils offrent la possibilité de concevoir des sources lumineuses avec une haute efficacité et un bon rendu des couleurs. La photoluminescence et la luminescence photostimulée des matériaux de bromure dopés aux lanthanides ont induit une recherche récemment active ciblée sur les luminophores de stockage de rayons X commerciaux [3]. Il existe également un intérêt constant pour la recherche de nouveaux scintillateurs pour la détection des rayonnements [4-7]. Les trihalogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  (Ln = lanthanide et X = Br et I), les (pseudos)-elpasolites  $\text{M}_2\text{ALnX}_6$  (M, A = alcalins) et les halogénures ternaires  $\text{A}_m\text{Ln}_n\text{X}_o$  ont été étudiés récemment à cet égard [6]. Ces différentes applications nécessitent la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, structurales et thermodynamiques. L'étude de ces propriétés nécessite une grande pureté de ces sels afin d'avoir des données précises [8-12]. La synthèse des trihalogénures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  est l'étape préalable à franchir. Les paramètres de synthèse des halogénures de lanthanides (température, temps de contact, composition chimique...) restent donc à déterminer en fonction de la nature du lanthanide [13-17].

Récemment, l'influence de trois paramètres de synthèse (temps de contact, stœchiométrie et température) sur le rendement de la réaction de synthèse du bromure de gadolinium(III) a été étudiée et optimisée [14]. La modélisation des résultats expérimentaux à l'aide d'un plan factoriel complet à  $2^3$  avec six répliques a été rapportée [15,16].

Dans le présent travail, on se propose de vérifier les conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium (III) et réexaminer les résultats expérimentaux par Minitab l'aide d'un plan factoriel complet à  $2^3$  et d'un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$ .

Ce travail est divisé en trois chapitres :

- Le *premier* est une étude bibliographique concernant les lanthanides, les halogénures de lanthanides, la méthode des plans d'expériences et les résultats antérieurs sur la synthèse du bromure de gadolinium (III).
  - Le *deuxième* chapitre est relatif à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
  - Le *troisième* chapitre est consacré à la présentation des résultats et leur modélisation par la méthode des plans d'expériences.
- Enfin, nous terminons par une conclusion, résumant l'ensemble des résultats obtenus et les perspectives pour la poursuite de ce travail.

CHAPITRE I  
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

# CHAPITRE I

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### Partie 1 : Généralités sur les lanthanides

#### I. 1. 1. Introduction

Les terres rares (REE Rare Earth Elements en anglais) sont un groupe de 17 éléments comprenant le scandium, l'yttrium et les quinze lanthanides (Figure I.1). Bien que la plupart des lanthanides ne soient pas rares, ils sont nommés ainsi en raison des difficultés importantes à les séparer en raison de leurs propriétés physiques et chimiques très similaires [18]. Depuis leur découverte, les terres rares ont été utilisées dans diverses applications telles que les lampes à gaz et les projecteurs de cinéma, ainsi que dans les catalyseurs pour le craquage du pétrole brut. Les terres rares sont considérées comme difficiles, voire impossibles, à remplacer dans des applications telles que les phosphores émettant de la lumière rouge, verte et bleue pour les écrans de télévision et les dispositifs d'affichage en raison des propriétés uniques de leurs électrons 4f, qui confèrent des propriétés optiques, magnétiques et catalytiques inégalées. En somme, les terres rares sont des matériaux critiques pour la technologie moderne en raison de leur rôle central dans de nombreux domaines [19].

1	H																	2	He																
3	Li	4	Be																	5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne				
11	Na	12	Mg																	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57-71		72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89-103		104	Rf	105	Db	106	Sg	107	Bh	108	Hs	109	Mt	110	Ds	111	Rg	112	Cn	113	Uut	114	Uuq	115	Uup	116	Uuh	117	Uus	118	Uuo
				Terres rares légères (LREE)											Terres rares lourdes (HREE)																				
Lanthanides				57	La	58	Ce	59	Pr	60	Nd	61	Pm	62	Sm	63	Eu	64	Gd	65	Tb	66	Dy	67	Ho	68	Er	69	Tm	70	Yb	71	Lu		
Actinides				89	Ac	90	Th	91	Pa	92	U	93	Np	94	Pu	95	Am	96	Cm	97	Bk	98	Cf	99	Es	100	Fm	101	Md	102	No	103	Lr		

Figure I. 1 : Les terres rares dans le tableau périodique des éléments.

## I. 1. 2. Propriétés physiques et chimiques

### ➤ Configuration électronique

La configuration électronique de ces atomes varie au fur et à mesure qu'on se déplace de l'élément plus léger à l'élément plus lourd. On observe que la sous-couche 4f se remplit progressivement, passant d'une configuration électronique de [Xe] 4f<sup>0</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> pour le lanthane à une configuration électronique de [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup> pour le lutétium. Cette progression de remplissage de la sous-couche 4f est à l'origine des propriétés spécifiques des lanthanides et de leurs comportements chimiques uniques [20].

### ➤ Rayon ionique

Le rayon ionique des éléments lanthanides est influencé par la façon dont leur orbite 4f est remplie par des électrons. A mesure que le nombre d'électrons sur cette orbite augmente le long de la série, le rayon ionique diminue de manière régulière [20].

### ➤ Réduction et oxydation

Les lanthanides sont des métaux réducteurs ayant la capacité de réduire la teneur en oxygène ou en soufre des substances chimiques, ce qui peut être utile pour éliminer ces éléments des substances. Les propriétés oxydantes des terres rares varient d'un élément à l'autre, certains s'oxydant rapidement à l'air tandis que d'autres résistent à l'oxydation pendant plusieurs années. Les terres rares se trouvent sous forme de cation trivalent dans les minéraux [21]. En général, les lanthanides ont une valence de +III, mais certains peuvent également former des ions avec des valences +II ou +IV [22].

### ➤ Magnétisme

La plupart des lanthanides trivalents sont paramagnétiques à l'état fondamental, à l'exception de La<sup>3+</sup> et Lu<sup>3+</sup>, qui sont diamagnétiques. Cette différence est attribuée aux électrons 4f non-appariés. L'effet de blindage rend également les moments magnétiques des lanthanides indépendants de l'environnement de coordination. C'est-à-dire de la manière dont les atomes de lanthanides sont entourés par d'autres atomes dans une molécule ou un cristal [23].

### ➤ **Luminescence**

Les lanthanides ont des propriétés remarquables en termes d'absorption et d'émission de lumière. Ces propriétés sont dues à la mobilité des électrons dans les niveaux d'énergie des atomes de lanthanides. Lorsqu'un atome de lanthanide est soumis à des rayons puissants, tels que les rayons UV, il peut s'exciter électroniquement. Cette excitation est possible grâce à la mobilité des électrons dans les niveaux d'énergie de l'atome de lanthanide. Lorsque l'atome de lanthanide se désexcite, il émet de la lumière avec des pics d'émission de longueurs d'onde spécifiques selon l'élément de lanthanide [21].

### ➤ **Réactivité chimique**

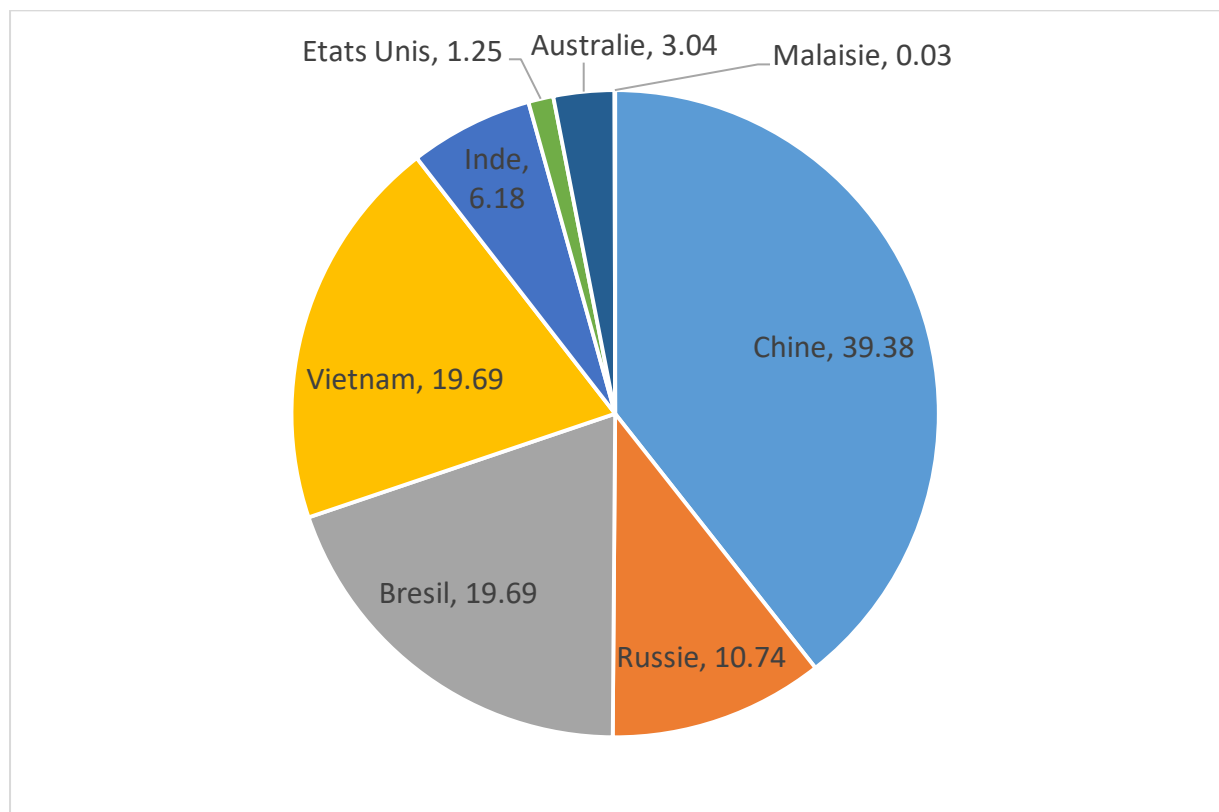
La réactivité chimique est une propriété importante des éléments de terres rares pour leur incorporation efficace dans des matériaux cristallins. Si leur réactivité est trop différente, leur incorporation peut être moins efficace [23].

### ➤ **Catalyse**

Les éléments des terres rares sont utilisés en tant que catalyseurs dans diverses formes, notamment des alliages, des complexes et des photocatalyseurs. Ils peuvent être associés à des métaux précieux et des nanocristaux semi-conducteurs pour améliorer leur efficacité [23].

## **I. 1. 3. Abondance et distribution dans la croûte terrestre**

Les réserves mondiales d'éléments de terres rares sont abondantes et largement distribuées, avec plus de 200 millions de tonnes de ressources identifiées dans 38 pays sur tous les continents. La Chine est le plus grand producteur d'éléments de terres rares au monde, détenant 30 % des réserves mondiales et fournissant plus de 58 % du marché mondial (Figure I. 2). Les ressources chinoises sont largement réparties dans 22 provinces et contiennent tous les types de dépôts et d'éléments de terres rares [24].



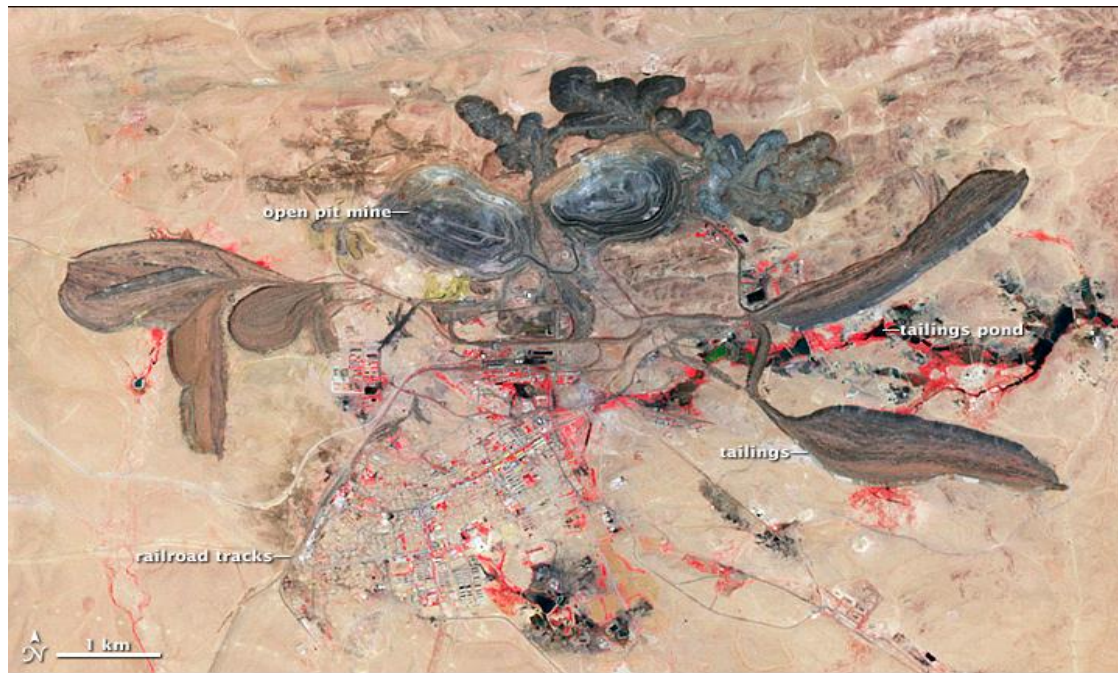
**Figure I. 2 :** Réserves d'éléments de terres rares dans les principaux pays du monde.

#### I. 1. 4. Minerais de terres rares

##### ➤ La bastnaésite

La bastnaésite est un minéral qui contient environ 70 % des terres rares sous forme de fluorocarboné, comme les éléments Ce, La, Pr et Nd. Elle est souvent confondue avec d'autres lanthanides, bien qu'elle soit connue pour être un minéral sélectif de type cérium. La bastnaésite est devenue la principale source de terres rares au cours des 50 dernières années, dépassant la monazite. La mine de Bayan Obo en Chine (Figure I. 3) et celle de Mountain Pass en Californie sont les plus grandes sources de ces éléments [25].





**Figure I. 3 :** Les mines de Bayan Obo en Chine.

#### ➤ La monazite

La monazite est un minéral riche en terres rares, contenant principalement du cérium, du lanthane, du praséodyme et du néodyme, sous forme de phosphate. Elle contient également du thorium et de l'uranium en quantités variables, pouvant atteindre jusqu'à 14 % en poids dans certains cas (Figure I. 4). La monazite est largement présente dans le monde, y compris dans les sables des plages et le gisement de Bayan Obo [25].



**Figure I. 4 :** Un minéral Monazite-(Ce) trouvé à Bald Mountain dans la ville d'Ossipee, dans le New Hampshire.

## ➤ Le xénotime

Le troisième minéral riche en terres rares est le xénotime, un phosphate d'yttrium contenant jusqu'à 67 % d'oxydes de terres rares, notamment Ce, La, Pr et Nd, mais à des concentrations moins élevées que la monazite et la bastnaésite. Le xénotime est souvent associé à la monazite dans les gisements, avec des proportions pouvant atteindre 95-5 % respectivement, et constitue la principale source de terres rares lourdes en plus des argiles adsorbantes de Chine. Le traitement des minerais de monazite et de xénotime est similaire, et le xénotime est souvent récupéré comme sous-produit du traitement de la monazite [25].

### I. 1. 5. Méthodes d'extraction et de purification

Les terres rares sont importantes pour de nombreuses technologies modernes et sont principalement extraites de minerais tels que la bastnaésite, la monazite et le xénotime. Pour extraire les terres rares de ces minerais, un traitement physique et / ou chimique est nécessaire. Le traitement physique consiste à séparer les terres rares des autres minéraux présents dans le minerai par des méthodes physiques telles que la flottation. Le traitement chimique implique l'utilisation de produits chimiques pour extraire ces éléments du minerai. Différents procédés chimiques sont disponibles à cette fin [25]. La purification des terres rares utilise plusieurs méthodes différentes, notamment la séparation liquide-liquide, l'extraction solide-liquide, la chromatographie en colonne et les méthodes d'extraction et de séparation solides. Le choix de la méthode dépend du matériau traité et de la pureté requise. L'industrie continue de rechercher de nouvelles méthodes pour améliorer l'efficacité et la durabilité de la production de terres rares [26].

### I. 1. 6. Application

Les terres rares sont des éléments chimiques utilisés depuis trois décennies dans de nombreuses applications de haute technologie. Ils sont présents dans des produits tels que la mémoire informatique, les DVD, les batteries rechargeables, les convertisseurs autocatalytiques, les superaimants, les téléphones portables, l'éclairage LED, les supraconducteurs, les additifs pour le verre, les matériaux fluorescents, les liants phosphatés, les panneaux solaires et la résonance magnétique. En raison de leur importance dans ces produits, les terres rares sont souvent appelées "vitamines de l'industrie moderne" [27].

Les ions de terres rares, en particulier ceux contenant des lanthanides, sont couramment utilisés comme activateurs dans les scintillateurs car ils émettent une forte lumière lorsqu'ils sont excités. Les scintillateurs à base de lanthanides sont particulièrement importants en imagerie médicale car ils sont capables de convertir les rayonnements ionisants en lumière détectable par des photodétecteurs standards [18].

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) doit son existence aux éléments polyvalents appelés lanthanides, qui fournissent des images précises et détaillées de l'intérieur du corps sans l'utilisation de rayonnements ionisants nocifs. Parmi ces composés, le gadolinium reste l'agent de contraste lanthanide le plus utilisé pour améliorer la visualisation de la physiologie et de la morphologie. Cependant, des développements récents suggèrent un penchant croissant pour les agents para-CEST, qui offrent une meilleure perspicacité et sensibilité que le gadolinium, ouvrant ainsi la voie à une nouvelle voie de possibilités d'imagerie IRM [18].

## **Partie 2 : Les halogénures de lanthanides**

### **I. 2. 1. Aperçu sur les halogénures de lanthanides**

Il existe trois types d'halogénures de lanthanides : les dihalogénures  $\text{LnX}_2$ , les trihalogénures  $\text{LnX}_3$  et les tétrahalogénures  $\text{LnX}_4$  (Ln = lanthanide et X = halogène). Mais en raison de leur caractère hygroscopique, la plupart d'entre eux sont très difficiles à préparer avec une pureté satisfaisante et leur manipulation dans l'air n'est pas possible [8, 16].

#### ➤ **Les tétrahalogénures $\text{LnX}_4$**

Seuls (Ce, Tb et Pr)  $\text{X}_4$  sont connus, où X = halogène. Tous ces halogénures sont thermiquement instables et s'oxydent avec l'eau. leur préparation exige un procédé sec [28, 29].

#### ➤ **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 [30].

#### ➤ **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  $\text{EuI}_3$ ). En présence de l'eau, ils réagissent pour donner des oxyhalogénures de type  $\text{LnOX}$  [8, 16, 30]. Ils sont très stables et souvent utilisés pour préparer d'autres sels de lanthanides (dihalogénures).

### **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  $\text{LnF}_3$  (Ln = lanthanide) provenant du carburant ( $\text{LiF-BeF}_2\text{-ThF}_4$ ) utilisé. La séparation de ces produits de fission des actinides pendant le retraitement pyrochimique du carburant était une question importante [30].

Le procédé pyrochimique a été également développé pour le retraitement du carburant en métal. Ce procédé est basé sur la dissolution du carburant dans un sel fondu à haute température et du transport sélectif vers une cathode en métal. Ces dernières années, ces technologies ont trouvé un autre intérêt pour la communauté nucléaire, principalement dans l'armature des programmes de division et de transmutation des actinides [31], pour lesquels la séparation des produits de fission de lanthanides (trivalents) est une question clé.

Les bromures et les iodures de lanthanides  $\text{LnX}_3$  (Ln = lanthanide et X = Br et I) ont trouvé des applications importantes dans un domaine complètement différent. Ils sont ajoutés comme additifs, dans des lampes halogènes à haute pression, dans l'industrie d'éclairage pour améliorer la stabilité d'arc et la qualité de couleur. Il s'agit de nouvelles sources lumineuses très efficaces avec des configurations économiseuses d'énergie [2]. Les trihalogénures de lanthanides (dysprosium, holmium, thulium, gadolinium et lutécium) sont fréquemment utilisés dans ce but [32].

Outre la technologie nucléaire et l'industrie d'éclairage, les halogénures de terres rares appelés communément lanthanides sont utilisés dans les procédés métallurgiques pour la production commerciale des métaux de terres rares (réduction métallothermique et électrolyse des halogénures de lanthanides fondus). La réduction métallothermique est effectuée par une technique thermochimique complexe dans laquelle des réducteurs sont employés. Presque tous les métaux de terres rares peuvent être préparés par cette technique. Dans le cas de l'électrolyse en milieu sels fondus, on utilise dans la plupart du temps des chlorures et fluorures  $\text{LnX}_3$  (Ln = lanthanide, X = Cl et F).

Ces composés sont électrochimiquement décomposés à une température environ de 50 °C au-dessus de leurs points de fusion. Le cérium, le lanthane et le mischmetal sont produit dans le commerce par électrolyse des chlorures anhydres dissous en milieu alcalin ou de chlorure alcalinoterreux. L'électrolyse est constituée de chlorures anhydres, de composants mischmetal ainsi que chlorures alcalins : NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ou autres.

### I. 2. 3. Synthèse des trihalogénures de lanthanides

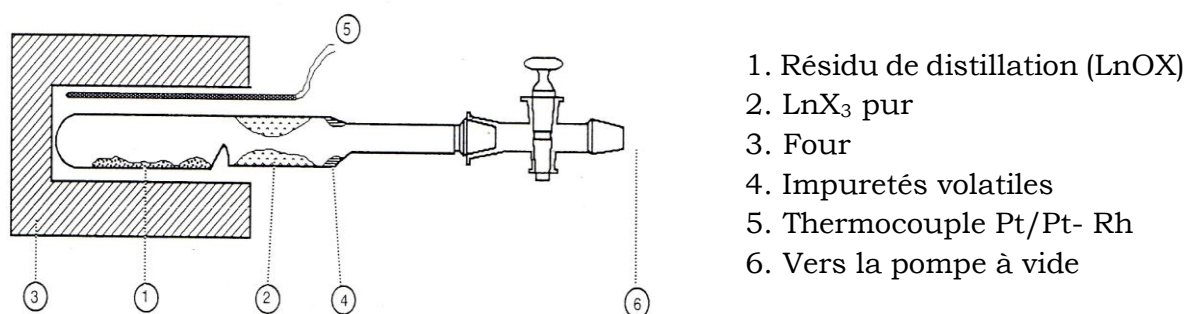
La synthèse des trihalogénures  $\text{LnX}_3$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide et  $\text{X}$  = halogène) occupent une place particulièrement importante parce qu'ils sont employés comme matière de départ pour la préparation des autres halogénures.

La synthèse des trihalogénures de lanthanides à partir des oxydes ou carbonate peut être conduite soit par voie humide (en milieu  $\text{HX}$  aqueux) soit par voie sèche (en présence de  $\text{NH}_4\text{X}$  solide) [8, 16, 33, 34]. 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,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Des halogénures de lanthanide de grande pureté (99.9 % min) peuvent être ainsi obtenus.

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 le bromure d'ammonium en proportions bien définies dans une ampoule en quartz puis chauffés lentement sous vide jusqu'à une température élevée. Le résidu de l'halogénure d'ammonium  $\text{NH}_4\text{X}$  non réagi étant sublimé. Cette réaction qui s'effectue à des températures élevées (de l'ordre de 1150 K) s'accompagne souvent de réactions secondaires conduisant à la formation d'oxydes de type  $\text{LnOX}$ . L'halogénure  $\text{LnX}_3$  anhydre devra être purifié par distillation à pression réduite (0,1 Pa). Cette étape est semblable à celle décrite dans la première méthode (Figure I. 5). Compte tenu du caractère hygroscopique des  $\text{LnX}_3$ , ces sels doivent être transférés rapidement dans la boîte à gants (sous atmosphère d'argon) pour être stockés ou effectuer la préparation des échantillons (remplissage des cellules, pesée,...).



**Figure I. 5 :** Montage de distillation pour la purification de  $\text{LnX}_3$



### **Partie 3 : Généralités sur les plans d'expériences**

#### **I. 3. 1. Présentation**

Un plan d'expériences (en anglais, design of experiments ou DOE) est une suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, de manière à déterminer en un minimum d'essais et avec un maximum de précision, l'influence des facteurs (paramètres) étudiés sur une réponse [35]. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [36]. La méthodologie du plan d'expériences s'applique dans de nombreux processus, comme les essais cliniques dans le domaine médical, la mise au point des produits agroalimentaires ou l'optimisation des process industriels dans le secteur automobile. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les plus couramment utilisés sont les suivants :

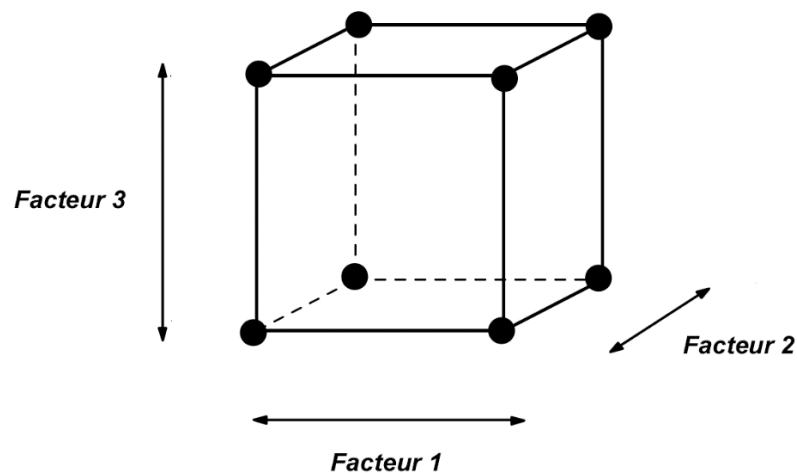
- **Plans factoriels complets à deux niveaux** ( $2^k$ ) : Ces plans consistent à réaliser des expériences en variant les niveaux des facteurs étudiés, généralement entre un niveau minimal et un niveau maximal. Le nombre de facteurs étudiés est représenté par  $k$ .
- **Plans factoriels fractionnaires à deux niveaux** ( $2^{k-q}$ ) : Ces plans permettent de réduire le nombre d'essais requis en ne réalisant qu'une fraction des essais du plan complet. Cela permet d'économiser du temps et des ressources expérimentales.
- **Plans pour surface de réponse** : Ces plans sont utilisés pour mesurer les réponses d'intérêt et obtenir des valeurs très proches de celles obtenues lors de l'expérimentation grâce à un modèle mathématique validé.
- **Plans de mélange** : Ces plans permettent d'étudier les mélanges dont les composants sont interdépendants, avec la contrainte que la somme des proportions des composants est toujours égale à 100 %.

Le choix d'un plan dépend principalement de la nature des questions à traiter, du degré de généralisation souhaité pour les conclusions et des ressources disponibles telles que le matériel expérimental, le personnel et les contraintes de temps. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au plan factoriel complet  $2^3$  et au plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$  à deux niveaux.

### I. 3. 2. Plan factoriel complet à deux niveaux $2^3$

#### I. 3. 2. 1. Plan d'expériences

Ce plan possède un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ce plan peut être utilisé indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes. Pour trois facteurs, le domaine d'étude est un cube. Les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude lorsque le modèle postulé est du premier degré (Figure I. 6).



**Figure I. 6 :** Emplacements des points expérimentaux ( • ) aux sommets du cube.

Ce plan comporte huit essais auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) point central. La matrice d'expériences montre toutes les combinaisons possibles des deux niveaux haut (+1) et bas (-1) pour chaque facteur (Tableau I. 1).

**Tableau I. 1 :** Matrice d'expériences pour un plan  $2^3$ .

Essais	Variables codées		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1



La formule permettant le passage des variables réelles aux variables codées [37, 38] est :

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j}, \quad j = 1, 2, 3 \quad (\text{I. 1})$$

Où :

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

$x_j$  est la valeur codée de la variable réelle  $z_j$

$z_j^0$  est la valeur de  $z_j$  au point central du domaine d'étude

$\Delta z_j$  est l'unité ou l'intervalle de variation suivant l'axe des  $z_j$

$z_{j\max}$  et  $z_{j\min}$  représentent la valeur maximale et minimale de la variable réelle  $j$ , respectivement.

### I. 3. 2. 2. Modélisation

Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$\hat{y} = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{123} x_1 x_2 x_3 \quad (\text{I. 4})$$

$\hat{y}$  : réponse prévue.

$a_0$  : moyenne globale de la réponse.       $a_i$  : les autres coefficients de régression.

$a_1$ ,  $a_2$  et  $a_3$  sont les effets linéaires.

$a_{12}$ ,  $a_{23}$  et  $a_{13}$  sont les effets d'interactions doubles.

$a_{123}$  est l'effet d'interaction triple.

Les coefficients  $a_i$  sont estimés par la relation :  $A = (X^t X)^{-1} X^t Y$       (I. 5)

$X$  : matrice de calcul des effets       $X^t$  : matrice transposée des effets

$Y$  : vecteur des réponses       $A$  : vecteur des coefficients

### I. 3. 2. 3. Analyse statistique des résultats

Une fois que l'équation de régression est obtenue, on procède à l'analyse statistique des résultats pour juger la validité du modèle obtenu.

#### ➤ Vérification de la signification des coefficients : test de STUDENT

Le test de Student nous permet de vérifier la signification des coefficients de l'équation et cela par le calcul du rapport :

$$t_i = \frac{|a_i|}{S_{ai}} \quad (\text{I. 6})$$

Où :

$t_i$  : suit une loi normale.

$a_i$  : coefficient de l'équation de régression.

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

$$S_{ai} = \frac{S_{rep}}{\sqrt{N}} \quad (\text{I. 7})$$

Dans le cas où chaque essai au centre est répété  $n_0$  fois, la variance des mesures (ou reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{I. 8})$$

Avec :

$f = (n_0 - 1)$  : degrés de liberté.

$n_0$  : nombre de répétitions au centre.

$y_i$  : résultats expérimentaux.

$$\bar{y}_0 : \text{moyenne sur les mesures au centre} : \bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{I. 9})$$

Si  $t_i > t_\alpha(f)$  : le coefficient  $a_i$  est significativement différent de zéro

Si  $t_i < t_\alpha(f)$  : le coefficient  $a_i$  est non significatif

$t_\alpha(f)$  : Valeur tabulée pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et le nombre de degrés de liberté  $f$ . Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle [38].

### ➤ Validation du modèle : test de FISCHER

Avant la validation du modèle postulé, nous devons vérifier l'absence de biais : le modèle doit décrire correctement les variations de la réponse en fonction des facteurs [38].

#### a) Recherche de biais

L'absence de biais peut être vérifiée par le test de Fisher Snedecor donné par :

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2} \quad (\text{I. 10})$$

La variance résiduelle est estimée par :  $S_{rés}^2 = \frac{SSE}{N - p}$  (I. 11)

$(N - p)$  : degrés de liberté       $p$  : nombre de coefficients significatifs.

$$SSE = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 : \text{somme des carrés des résidus.} \quad (\text{I. 12})$$

$y_i$  : réponse expérimentale.       $\hat{y}_i$  : réponse calculée à partir du modèle.

Si  $F < F_\alpha(f_1, f_2)$  : le modèle est sans biais (erreurs aléatoires).

$F_\alpha(f_1, f_2)$  : valeur tabulée pour les nombres de degrés de liberté  $f_1 = N - p$  et  $f_2 = n_o - 1$

**b) Validation de l'équation de régression**

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher :

$$F = \frac{SSR/(p-1)}{SSE/(N-p)} \quad (\text{I. 13})$$

$$SSR = \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 : \text{Somme des carrés dus à la régression.} \quad (\text{I. 14})$$

$$\bar{y} : \text{Réponse moyenne expérimentale : } \bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^N y_i}{N} \quad (\text{I. 15})$$

Si  $F > F_\alpha(f_1, f_2)$  : l'équation est adéquate

$F_\alpha(f_1, f_2)$  : Valeur tabulée pour les nombres de degrés de liberté  $f_1 = p - 1$  et  $f_2 = N - p$

Plus la valeur de  $F$  excède celle de  $F_\alpha(f_1, f_2)$ , plus l'équation de régression est efficiente [38].

**► Coefficient de détermination ou d'explication**

Le coefficient de détermination  $R^2$  (ou d'explication) est défini par :

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (\text{I. 16})$$

La somme des carrés des écarts totaux SST est donnée par :

$$SST = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = SSR + SSE \quad (\text{I. 17})$$

Le coefficient de détermination  $R^2$  est un indice de la qualité de l'ajustement :  $0 < R^2 < 1$ . Il exprime le pourcentage de la variation totale (ou dispersion) est expliquée par la régression

Le coefficient de corrélation  $R$  mesure l'intensité entre les deux variables :  $-1 < R < 1$

Plus la valeur du coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [38]. Lorsque l'échantillon est d'étendue assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. Le coefficient de détermination ajusté (ou corrigé) :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{SSE / (N - p)}{SST / (N - 1)} = 1 - \frac{SSE}{SST} \frac{(N - 1)}{(N - p)} \quad (\text{I. 18})$$

$$R^2_{ajusté} = 1 - (1 - R^2) \frac{(N - 1)}{(N - p)} \quad (\text{I. 19})$$

### ➤ Diagramme des résidus

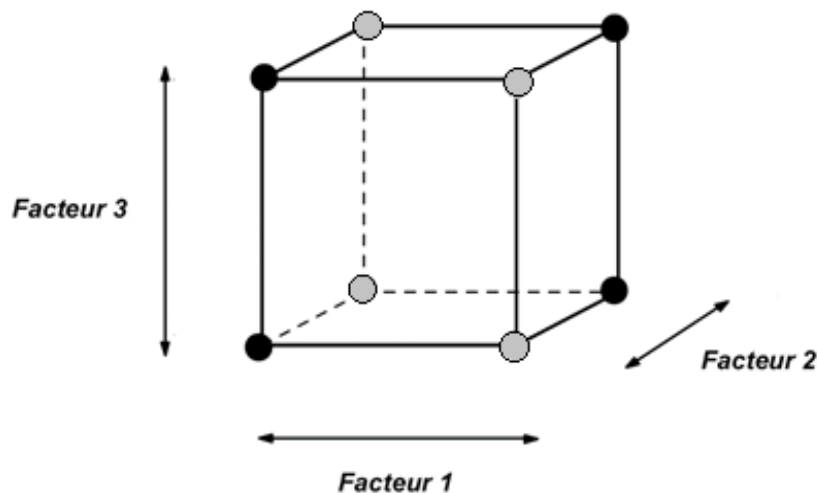
Un résidu est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée. L'analyse des résidus consiste à comparer ces derniers en fonction des réponses prédites :  $Résidus = \varepsilon = (y_i - \hat{y}_i) = f(\hat{y}_i)$  (I. 20)

On peut ainsi détecter, s'il existe une relation entre les résidus et la grandeur portée en abscisse. On doit arriver à des diagrammes ne laissant apparaître aucune relation ou tendance entre les grandeurs étudiées [39].

### I. 3. 3. Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux $2^{3-1}$

#### I. 3. 3. 1. Plan d'expériences

Le plan  $2^{3-1}$  est un exemple de plan factoriel fractionnaire dans lequel quatre expériences sont réalisées au lieu de huit pour obtenir un maximum d'informations. Les points retenus sont choisis pour permettre de calculer la réponse au point central du domaine expérimental et les effets principaux des facteurs étudiés (Figure I. 7). La matrice d'expériences correspondante est donnée dans le Tableau I. 2.



**Figure I. 7 :** Un plan factoriel complet  $2^3$  peut être divisé en deux plans factoriels fractionnaires  $2^{3-1}$ , un plan noir et un plan gris.

**Tableau I. 2** : Matrice d'expériences pour un plan  $2^{3-1}$ .

Essais	Variables codées		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$
1	-1	-1	1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	1

**I. 3. 3. 2. Modélisation**

Le modèle mathématique postulé pour un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$  s'écrit :

$$\hat{y} = h_0 + h_1x_1 + h_2x_2 + h_3x_3 \quad (\text{I. 21}) \quad \text{Avec :}$$

$$h_0 = a_0 + a_{123} \quad h_1 = a_1 + a_{23} \quad h_2 = a_2 + a_{13} \quad h_3 = a_3 + a_{12}$$

On peut ainsi calculer les contrastes  $h_i$  du modèle. Mais la difficulté est d'arriver à interpréter ces contrastes pour remonter aux coefficients [40].

**Hypothèses d'interprétation**

Tous les plans fractionnaires posent le même problème d'interprétation des résultats. Les hypothèses de travail le plus souvent retenues sont les suivantes :

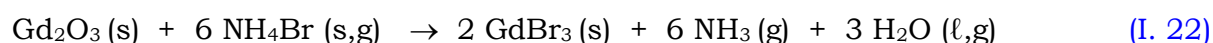
- Les interactions du troisième ordre ou d'ordre plus élevé sont considérées comme négligeables ;
- Si un contraste est nul, cela peut signifier :
  - a) que les effets et les interactions aliasés sont tous nuls,
  - b) que les effets et les interactions aliasés se compensent.
 L'hypothèse a) est la plus probable et c'est elle qui est généralement retenue ;
- Si deux effets sont faibles, on supposera que leur interaction l'est aussi ;
- Si deux effets sont forts, on se méfiera de leur interaction qui peut également être forte.

Pour interpréter les résultats d'un plan fractionnaire, il est essentiel de savoir comment sont aliasés les effets et les interactions. Les hypothèses présentées ici sont valables dans la plupart des cas mais il est toujours possible, et même parfois recommandé, d'en adopter d'autres en fonction du problème et des risques encourus [40].

## **Partie 4 : Résultats antérieurs sur la synthèse du bromure de gadolinium (III) et modélisation par la méthode des plans d'expériences.**

### **I. 4. 1. Aspect thermodynamique de la réaction**

La réaction de synthèse du tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  peut être symbolisée par l'équation :



Les grandeurs thermodynamiques standard concernant l'enthalpie de réaction, l'entropie de réaction et l'enthalpie libre standard de réaction ont été calculés dans le domaine de température 298 – 606 K. Le résultat de calcul a montré que l'augmentation de la température favorise la synthèse du tribromure de gadolinium [14-16].

### **I. 4. 2. Détermination et optimisation des paramètres de synthèse**

L'étude de l'influence de trois paramètres de synthèse sur le rendement de la réaction a montré que les conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium (III) sont : temps de contact  $t = 90$  minutes, stœchiométrie en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1:18$  et température  $T = 350$  ° C. Dans ces conditions, le rendement de la réaction atteint 97,27 % [14-16].

### **I. 4. 3. Modélisation par la méthode des plans d'expériences.**

La méthode des plans d'expériences a permis de modéliser le rendement de la réaction en fonction des trois facteurs (temps de contact, stœchiométrie et température) [15, 16]. Les niveaux haut (+1), centre (0) et bas (-1) définis pour un plan factoriel sont énumérés dans le [tableau I. 3](#). Les niveaux haut et bas des facteurs ont été choisis par rapport aux résultats d'optimisation. Un plan factoriel complet  $2^3$  avec six expériences au point central a été utilisé ; au total 14 expériences ont été réalisées. La réplication des expériences au point central a pour but d'évaluer l'erreur expérimentale. La matrice des essais et le rendement de la réaction  $R$  (%) mesuré pour chaque essai sont donnés dans le [tableau I. 4](#), avec le niveau bas (-1), le niveau haut (+1) et le point central (0).

**Tableau I. 3** : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Facteurs		Niveau bas	Point central	Niveau haut
Variable réelle	Variable codée	-1	0	+1
$z_1$ : Temps (min)	$x_1$	10	50	90
$z_2$ : Stœchiométrie (Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : NH <sub>4</sub> Br)	$x_2$	1:6	1:12	1:18
$z_3$ : Température (°C)	$x_3$	250	300	350

**Tableau I. 4** : Matrice des essais du plan 2<sup>3</sup> et réponse  $R$  (%) mesurée.

Expériences	Matrice codée			Plan experimental réel			Réponse
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	t (min)	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :NH <sub>4</sub> Br	T (°C)	$R$ (%)
1	-1	-1	-1	10	1:6	250	9.75
2	1	-1	-1	90	1:6	250	25.56
3	-1	1	-1	10	1:18	250	24.11
4	1	1	-1	90	1:18	250	31.36
5	-1	-1	1	10	1:6	350	25.35
6	1	-1	1	90	1:6	350	80.66
7	-1	1	1	10	1:18	350	28.25
8	1	1	1	90	1:18	350	97.27
9	0	0	0	50	1:12	300	32.26
10	0	0	0	50	1:12	300	32.99
11	0	0	0	50	1:12	300	32.26
12	0	0	0	50	1:12	300	31.72
13	0	0	0	50	1:12	300	32.44
14	0	0	0	50	1:12	300	32.08



La modélisation du rendement R (%) de la réaction de synthèse de  $GdBr_3$  par un plan factoriel complet  $2^3$  donne un modèle mathématique de premier ordre :

$$\hat{R} = 40.29 + 18.42 x_1 + 4.95 x_2 + 17.59 x_3 + 0.64 x_1 x_2 + 12.66 x_1 x_3 + 2.78 x_1 x_2 x_3 \quad (I. 23)$$

La signification des coefficients du modèle a été vérifiée par le test de STUDENT et le modèle a été validé par le test de FISCHER. L'analyse du modèle a montré que les trois facteurs ont une influence positive sur le rendement de la réaction et elle a montré l'existence d'interactions significatives entre le temps de contact et la température [15, 16].

CHAPITRE II  
MATERIELS ET METHODES  
EXPERIMENTALES

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

Au laboratoire, une installation complète a été mise en place pour permettre la synthèse par voie sèche du tribromure de gadolinium (Figure II. 1). Les éléments essentiels de cette installation comprennent :

- Le four
- Le réacteur en quartz
- Les circuits gazeux
- Les pièges destinés à capturer les produits volatils.



**Figure II. 1 :** Dispositif expérimental de la synthèse du tribromure de gadolinium.

**➤ Le four**

C'est un four tubulaire universel compact de la série RT équipé d'un programmateur et d'un support permettant un fonctionnement horizontal et vertical. La résistance chauffante de ce four est capable d'atteindre des températures élevées, jusqu'à environ 1100 °C.

**➤ Le réacteur en quartz**

Le réacteur en quartz a une forme cylindrique, qui permet de contenir un creuset de laboratoire en alumine, dans lequel on met le mélange des réactifs (oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et bromure d'ammonium  $NH_4Br$ ) pour le déroulement de la synthèse.

**➤ Les circuits gazeux**

Il est strictement obligatoire de maintenir l'enceinte expérimentale sous une atmosphère d'azote purifié. La pression et le débit d'azote circulant dans la chambre réactionnelle sont soigneusement contrôlés dans le but d'éliminer les molécules d'eau lors de la déshydratation et l'excès de  $NH_4Br$  gazeux. Les circuits gazeux sont reliés par l'intermédiaire de vannes de la bouteille d'azote vers le réacteur en quartz.

**➤ Le piège pour les produits volatils**

Lors de la synthèse des halogénures de lanthanides à des températures élevées (environ 1150 K), des réactions secondaires se produisent souvent, entraînant la formation d'oxydes tels que  $LnOX$ . Pour capturer les produits volatils résultant de la réaction tels que  $NH_3$  et  $HBr$ , deux ampoules contenant des solutions acide et basique sont reliées au réacteur en quartz. Ces ampoules agissent comme des pièges pour les produits volatils, permettant ainsi de les récupérer et de les isoler.

## II. 2. Synthèse de tribromure de gadolinium $GdBr_3$ par voie sèche

Dans ce travail, on se propose de synthétiser le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  solide par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$  solide. La méthode de synthèse consiste à mélanger l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et le bromure d'ammonium  $NH_4Br$  en proportions bien définies dans un creuset en alumine. Le mélange ainsi obtenu est introduit dans un réacteur en quartz et maintenu sous atmosphère d'azote. Après l'ensemble est logé dans le four qui est programmé à une température désirée.

### II. 2. 1. Les paramètres étudiés

Dans le présent travail, on se propose de vérifier les conditions optimales des paramètres opératoires (temps de contact, stœchiométrie et température) rapportées dans la littérature [14-16].

### II. 2. 2. Les réactifs utilisés

Les réactifs utilisés dans la synthèse du tribromure de gadolinium sont l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  et le bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Les caractéristiques physico-chimiques de ces réactifs sont répertoriées dans le [Tableau II. 1](#) :

**Tableau II. 1** : Caractéristiques physico-chimiques de  $Gd_2O_3$  et de  $NH_4Br$ .

Nom	Oxyde de gadolinium	Bromure d'ammonium
Fournisseur	Sigma Aldrich	Sigma Aldrich
Pureté	99.9 %	99.0 %
Etat physique	Poudre blanche	Poudre blanche
Formule brute	$Gd_2O_3$	$NH_4Br$
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	362.5	97.94
Densité	7.407	2.43

### II. 2. 3. Démarche expérimentale

Le mélange de l'oxyde de gadolinium ( $Gd_2O_3$ ) et du bromure d'ammonium ( $NH_4Br$ ) solides est préparé dans des proportions bien définies. Ensuite, il est broyé et homogénéisé dans un mortier. Le mélange obtenu est ensuite placé dans un creuset en alumine, qui est à son tour introduit dans un réacteur en quartz. Ce réacteur est relié à une bouteille d'azote par des circuits gazeux. Le réacteur est ensuite placé dans un four programmé à la température souhaitée.

Afin de contrôler le débit d'azote et d'éliminer les produits volatils de la fin de la réaction ( $NH_3$ ,  $HBr$  ...), ces produits sont piégés à l'aide d'un système de barbotage dans une solution basique d'une part et dans une solution acide d'autre part.

Le produit résultant de la réaction est refroidi. A la fin de chaque réaction, le produit synthétisé à l'état solide est dissous dans 200 ml de solution d'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) à 0,05 N sous agitation magnétique pendant 10 minutes. Un entonnoir Büchner muni d'un papier filtre est utilisé pour séparer la solution de l'extraction des sédiments. Le filtre est ensuite transvasé dans une fiole jaugée de 200 ml, qui est remplie avec une solution d'acide chlorhydrique ( $HCl$ ) à 0,05 N jusqu'au trait de jauge.

Ensuite, 20 ml de la solution obtenue sont prélevés et dilués 10 fois dans une fiole jaugée de 200 ml. On prélève ensuite 10 ml de la solution diluée à laquelle on ajoute 10 ml de solution tamponnée à pH 5,6 ( $CH_3COOH/CH_3COONa$ ) et une pincée d'acide ascorbique. Le mélange préparé est chauffé jusqu'à atteindre une température de 80 degrés Celsius. Ensuite, 2 à 3 gouttes d'indicateur coloré d'orange xylénol sont ajoutées. L'ensemble est titré à l'aide d'une solution d'EDTA à 0,01 M jusqu'à ce que la couleur passe du violet rouge (Figure II. 2) au vert jaune clair (Figure II. 3). Le titrage est répété trois fois.



**Figure II. 2 :** Couleur de la solution avant le titrage.



**Figure II. 3 :** Couleur de la solution après le titrage.

La concentration de  $\text{GdBr}_3$  est déterminée en utilisant l'équation :  $c_1 V_1 = c_2 V_2$

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

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

$c_2$  : la concentration de la solution de tribromure de gadolinium  $\text{GdBr}_3$

$V_2$  : le volume de la solution de tribromure de gadolinium  $\text{GdBr}_3$  (10 ml)

CHAPITRE III  
RESULTATS ET DISCUSSION



## CHAPITRE III

### RESULTATS ET DISCUSSION

Dans le présent travail, on se propose de vérifier les conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium (III) et réexaminer les résultats expérimentaux par Minitab l'aide d'un plan factoriel complet à  $2^3$  et d'un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$ .

#### III. 1. Conditions optimales de synthèse du bromure de gadolinium (III)

Nous avons synthétisé le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium,  $Gd_2O_3$  et du bromure d'ammonium,  $NH_4Br$  selon la réaction (I. 22).

Le rendement de la réaction, noté  $R$ , a été calculé à l'aide de l'équation :

$$R = \frac{\text{masse du produit obtenu}}{\text{masse du produit théorique}} \times 100 \quad (\text{III. 1})$$

La masse du produit obtenu est la masse de  $GdBr_3$  synthétisée. La masse théorique du produit est la masse correspondant à un rendement de 100 % calculé à partir de la masse de l'oxyde de gadolinium.

Les résultats expérimentaux obtenus sur le rendement de la réaction sont indiqués dans le [Tableau III. 1](#).

**Tableau III. 1** : Résultats de titrage complexométrique de  $Gd^{3+}$  par l'EDTA.

<b>Conditions opératoires</b>				
$t = 90 \text{ min}$ , $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1:18$ et $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$				
Volumes de solution titrante V (ml)	Volume moyen $V_m$ (ml)	Masse (g) théorique de $GdBr_3$	Masse (g) expérimentale de $GdBr_3$	Rendement R (%)
$V_1 = 2.7$ $V_2 = 2.7$ $V_3 = 2.6$	2.67	2.19015	2.11713	96.67

La valeur du rendement de la réaction 96.67 % obtenue est en bon accord avec la valeur de 97.27 % relevée dans la littérature dans les mêmes conditions opératoires [14-16].

### III. 2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences

#### III. 2. 1. Plan factoriel complet à deux niveaux $2^3$

##### III. 2. 1. 1. Plan d'expériences

Les trois facteurs étudiés et leurs domaines de variation sont énumérés dans le [Tableau III. 2](#).

**Tableau III. 2 :** Les trois facteurs étudiés et leurs domaines de variation.

	Facteur A	Facteur B	Facteur C
	Temps de contact t (min)	Stœchiométrie en moles ( $Gd_2O_3 : NH_4Br$ )	Température T (°C)
Niveau -1	10	1 : 6	250
Centre 0	50	1 : 12	300
Niveau +1	90	1 : 18	350

La matrice des essais et le rendement de la réaction R (%) mesuré pour chaque essai sont donnés dans le [Tableau III. 3](#).

**Tableau III. 3 :** Matrice des essais du plan  $2^3$  et réponse R (%) mesurée.

Essais	A	B	C	R (%)
1	-1	-1	-1	9.75
2	1	-1	-1	25.56
3	-1	1	-1	24.11
4	1	1	-1	31.36
5	-1	-1	1	25.35
6	1	-1	1	80.66
7	-1	1	1	28.25
8	1	1	1	97.27
9	0	0	0	32.26
10	0	0	0	32.99
11	0	0	0	32.26
12	0	0	0	31.72
13	0	0	0	32.44
14	0	0	0	32.08

**III. 2. 1. 2. Modélisation**

Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$\hat{R} = a_0 + a_1A + a_2B + a_3C + a_{12}AB + a_{13}AC + a_{23}BC + a_{123}ABC \quad \text{(III. 2)}$$

$\hat{R}$  : rendement de la réaction prévue.

$a_0$  : moyenne globale de la réponse.  $a_i$  : les autres coefficients de régression.

Les valeurs des coefficients de l'équation de régression sont estimées avec le logiciel Minitab v 20.4.

**III. 2. 1. 2. 1. Analyse statistique**

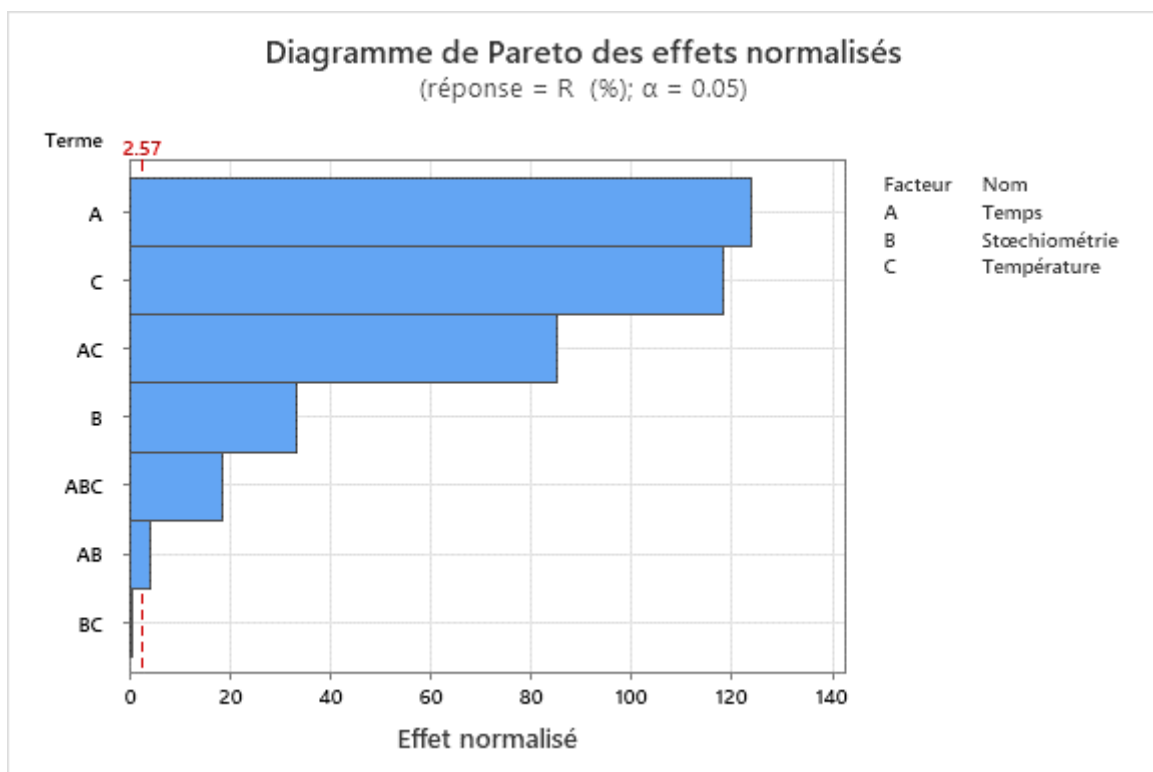
➤ **Test de STUDENT**

Le test de Student est utilisé pour déterminer si parmi les coefficients du modèle, il existe des coefficients non significatifs. Lesquels seront éliminés de l'équation de régression, car leur influence sur le rendement de la réaction est négligeable. Les effets principaux et d'interaction, les coefficients codés, l'erreur type, la valeur du test T et de p-valeur sont présentés dans le [Tableau III. 4](#).

**Tableau III. 4** : Paramètres statistiques pour un plan factoriels complet 2<sup>3</sup>.

Terme	Effet	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		40.289	0.149	271.12	0.000	
A	36.848	18.424	0.149	123.98	0.000	1.00
B	9.917	4.959	0.149	33.37	0.000	1.00
C	35.188	17.594	0.149	118.40	0.000	1.00
A*B	1.287	0.644	0.149	4.33	0.007	1.00
A*C	25.317	12.659	0.149	85.19	0.000	1.00
B*C	-0.163	-0.081	0.149	-0.55	0.608	1.00
A*B*C	5.567	2.784	0.149	18.73	0.000	1.00
Pt ctr		-7.997	0.227	-35.23	0.000	1.00

Les résultats du test de Student (Tableau III. 4) sont illustrés à l'aide du diagramme de Pareto des effets normalisés (Figure III. 1). Pour un niveau de signification  $\alpha = 0.05$ , les effets qui ont |Valeur de T| moins de 2,57 (valeur tabulée de Student) sont statistiquement non significatifs. D'après le diagramme de Pareto (Figure III. 1), l'interaction Stœchiométrie - Température (codée BC) n'est pas significative pour un niveau de confiance de 95 %. Ces résultats sont confirmés par la droite de Henry des effets normalisés (Figure III. 2). La droite de Henry indique la position des effets normalisés par rapport à la droite d'ajustement d'une loi qui représente le cas où tous les effets seraient de 0. Les effets qui sont éloignés de 0 sont statistiquement significatifs.



**Figure III. 1** : Diagramme de Pareto des effets normalisés.

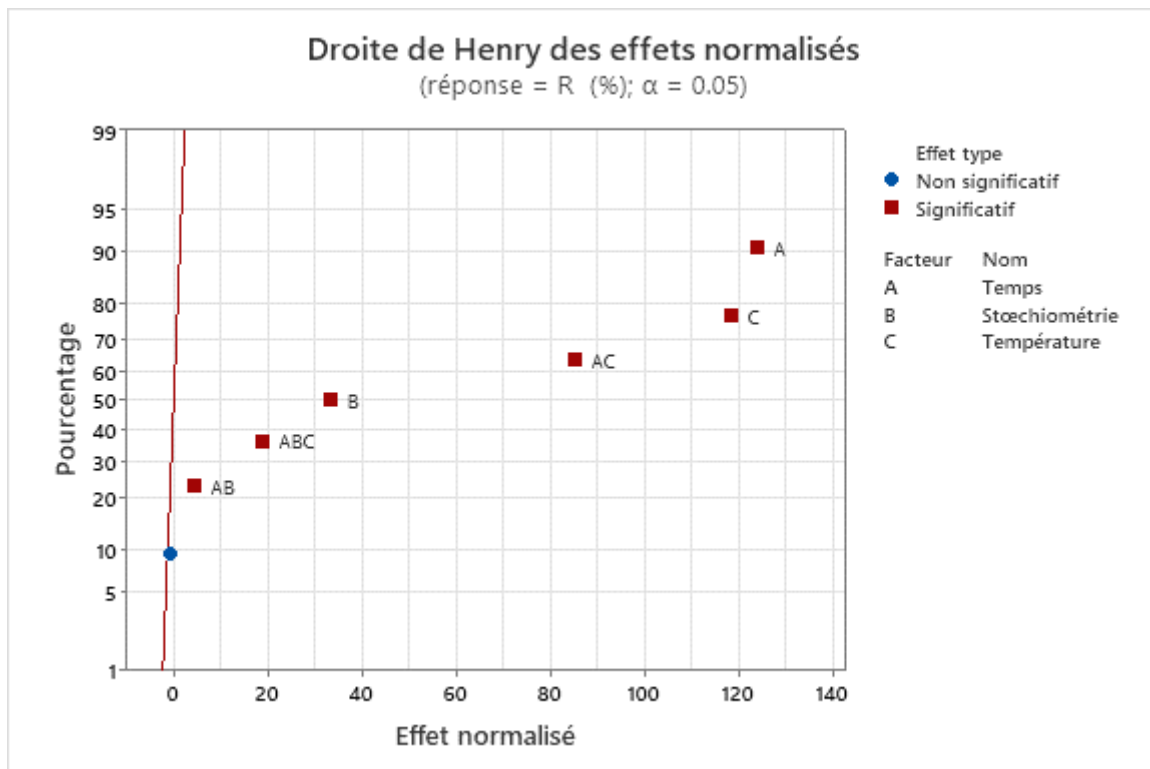


Figure III. 2 : Droite de Henry des effets normalisés.

Ainsi, le modèle retenu en unités codées après exclusion de l'interaction BC (non significative) est :

$$\hat{R} = 40.289 + 18.424A + 4.959B + 17.594C + 0.644AB + 12.659AC + 2.784ABC$$

(III. 3)

➤ **Analyse de la variance (ANOVA)**

L'ANOVA est basée sur la statistique de Fisher, qui consiste à comparer la valeur F calculée pour ce modèle et la valeur tabulée de F. Les résultats de l'analyse de la variance sont présentés dans le [Tableau III. 5](#).

Tableau III. 5 : Analyse de la variance.

Source	DL	Som Car ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	8	6955.09	869.39	4921.33	0.000
Linéaires	3	5388.51	1796.17	10167.58	0.000
A	1	2715.48	2715.48	15371.49	0.000
B	1	196.71	196.71	1113.54	0.000
C	1	2476.32	2476.32	14017.70	0.000
Interactions à 2 facteurs	3	1285.32	428.44	2425.27	0.000
A*B	1	3.32	3.32	18.77	0.007
A*C	1	1281.95	1281.95	7256.74	0.000
B*C	1	0.05	0.05	0.30	0.608
Interactions à 3 facteurs	1	61.99	61.99	350.93	0.000
A*B*C	1	61.99	61.99	350.93	0.000
Courbure	1	219.27	219.27	1241.21	0.000
Erreur	5	0.88	0.18		
Total	13	6955.98			

La valeur  $F = 4921.33$  calculée pour ce modèle est supérieure à la valeur tabulée  $F_{0.05}(p-1, N-p) = 234$ . L'équation de régression (III. 3) est donc très significative sur la réponse et l'ajustement du modèle est adéquat.

La comparaison entre les F-valeur des principaux facteurs et leurs interactions permet de déduire le degré d'importance des différents termes significatifs. Plus le terme est important, plus sa valeur F est élevée par rapport à celles des autres. D'après ces résultats, l'interaction BC (F-valeur = 0.30) est n'est pas importante.

L'ANOVA est également basée sur les p-valeur pour déterminer si des termes sont significatifs et de choisir le modèle approprié. La valeur de p est la probabilité qui mesure le degré de certitude avec lequel il est possible d'invalider l'hypothèse nulle. Des probabilités faibles permettent d'invalider l'hypothèse nulle avec plus de certitude. Pour le niveau de signification choisi  $\alpha = 0.05$ , chaque terme avec une p-valeur  $< 0.05$  est considéré comme significatif. D'après ces résultats, l'interaction BC (p-valeur = 0.608) est n'est pas significative.

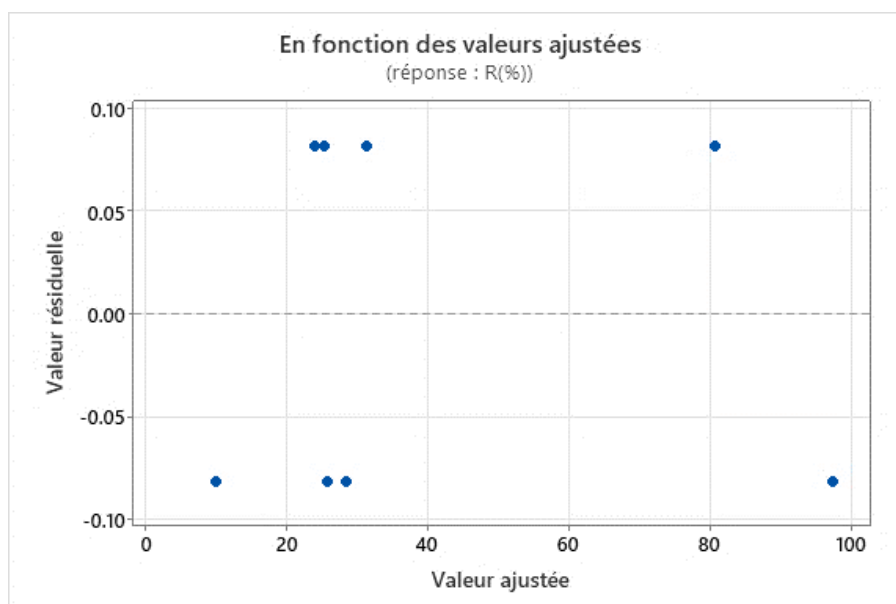
### ➤ Récapitulatif du modèle

La valeur de l'écart type des résidus  $S$  obtenue à partir de l'ANOVA est de 0.420305 ; Une valeur plus faible de  $S$  indique une meilleure adéquation du modèle aux données ; ce qui suggère que les prédictions du modèle sont proches des valeurs réelles observées.

La valeur  $R^2$  indique que 99,99 % de la variation totale (ou dispersion) est expliquée par la régression. De plus, comme notre échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'apporter une correction pour l'erreur systématique. La valeur ajusté (ou corrigé) du coefficient de régression multiple  $R_{ajusté}^2$  est de 99.97 % Les valeurs de  $R^2$  et  $R_{ajusté}^2$  sont très proche de 100 % ; ce qui explique une forte relation linéaire entre les réponses expérimentales et celles ajustées par le modèle.

### III. 2. 1. 2. 2. Diagramme des résidus

Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées est utilisé pour vérifier l'hypothèse selon laquelle les valeurs résiduelles sont normalement distribuées (Figure III. 3).



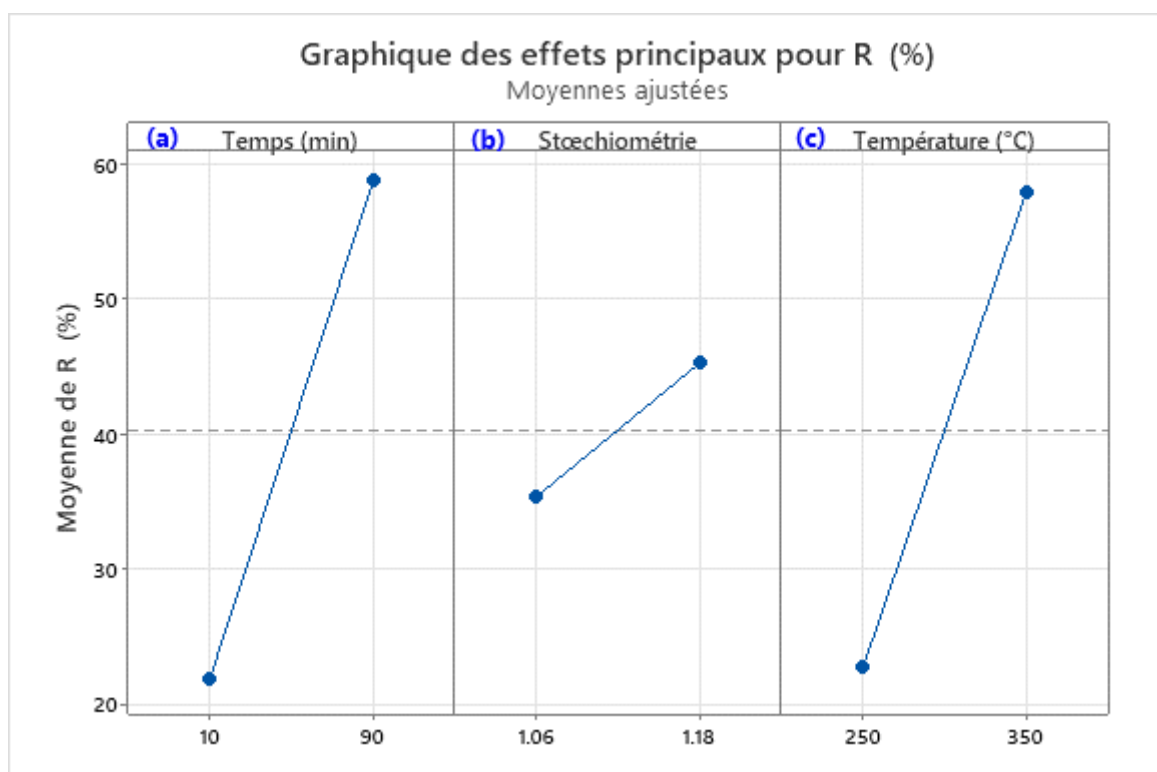
**Figure III. 3 :** Diagrammes des résidus.

Le graphique montre une répartition aléatoire des points autour des deux côtés de 0 ; ce qui confirme l'inexistence d'une relation entre les réponses ajustées et les résidus. Donc le modèle de premier degré (III. 3) explique bien les résultats expérimentaux. Ce modèle est en accord avec celui établi par les auteurs [15].

### III. 2. 1. 3. Graphique des effets principaux et d'interaction

#### III. 2. 1. 3. 1. Graphique des effets principaux

L'effet d'un facteur sur la réponse est évalué par la variation de la réponse lorsque le facteur passe du niveau bas (-1) au niveau haut (+1). L'effet principal est positif si la réponse (R (%)) augmente lorsque le facteur passe du niveau bas au niveau haut, si non l'effet sera négatif quand la réponse diminue. Les effets principaux des résultats expérimentaux pour les différents facteurs (temps de contact, stœchiométrie et température) sur la réponse sont illustrés sur la [Figure III. 4](#).



**Figure III. 4** : Les effets principaux : (a) temps de contact, (b) stœchiométrie et (c) température.

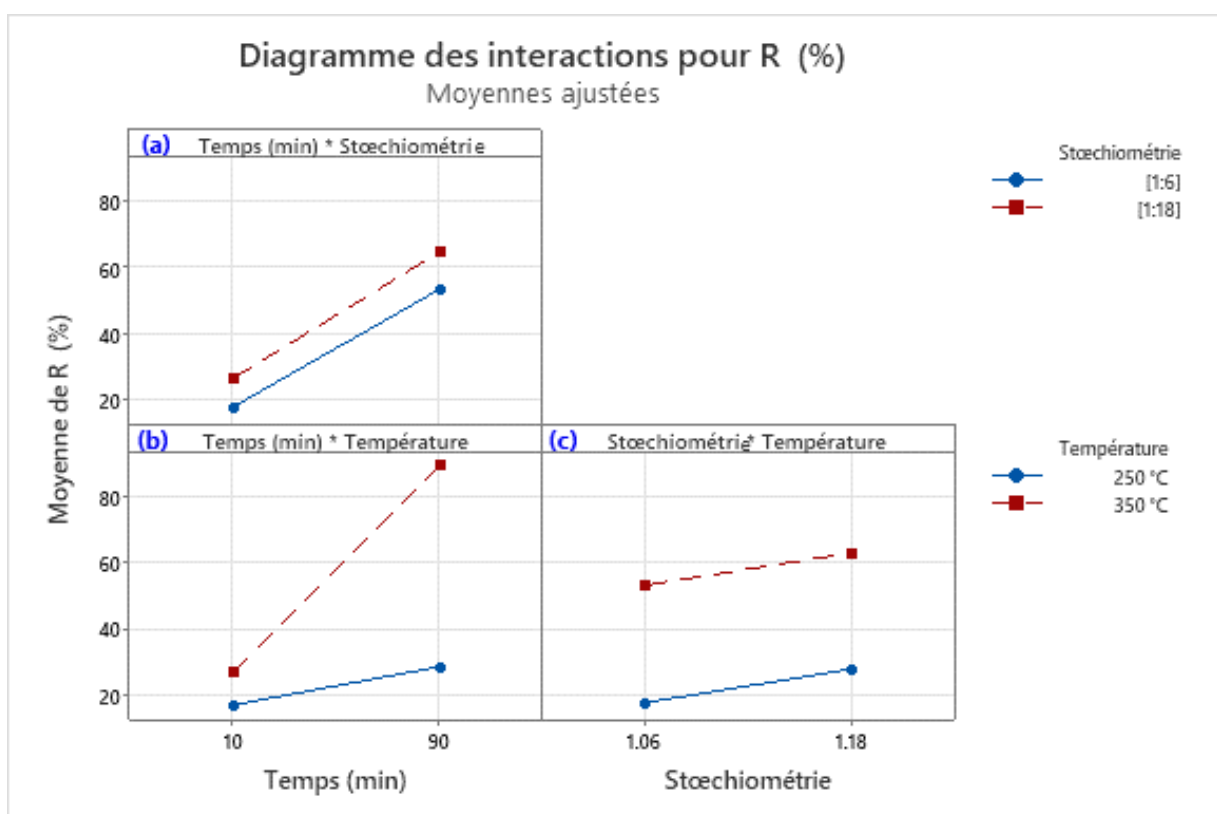
Les courbes ci-dessus ([Figure III. 4](#)) montrent qu'une augmentation du temps de contact (a), de la stœchiométrie (b) et de la température (c), de bas en haut entraîne une augmentation du rendement de la réaction R (%) ; ce qui indique que tous les facteurs ont un effet positif sur la réponse. De plus, nous pouvons voir que les effets du temps de contact et de la température sur la réponse sont très importants.



### III. 2. 1. 3. 2. Diagramme des interactions

L'effet d'interaction est relatif à l'influence combinée de deux facteurs différents sur la réponse ; on parle d'interaction lorsque l'effet d'un facteur sur la réponse dépend du niveau de l'autre facteur. Une interaction entre deux facteurs est significative si les lignes d'effets ne sont pas parallèles. Les effets d'interaction des facteurs étudiés sont illustrés sur la [Figure III. 5](#).

La [Figure III. 5b](#) montre une interaction significative entre le temps de contact et la température ; on constate que l'effet du temps de contact est d'autant plus grand si la température est plus importante. Cependant, l'interaction entre le temps de contact et la stœchiométrie ([Figure III. 5a](#)), ainsi qu'entre la stœchiométrie et la température ([Figure III. 5c](#)), est négligée (les lignes sont presque parallèles). Ces résultats confirment que le contrôle simultané du temps de contact et de la température joue un rôle majeur dans la synthèse de  $\text{GdBr}_3$ .



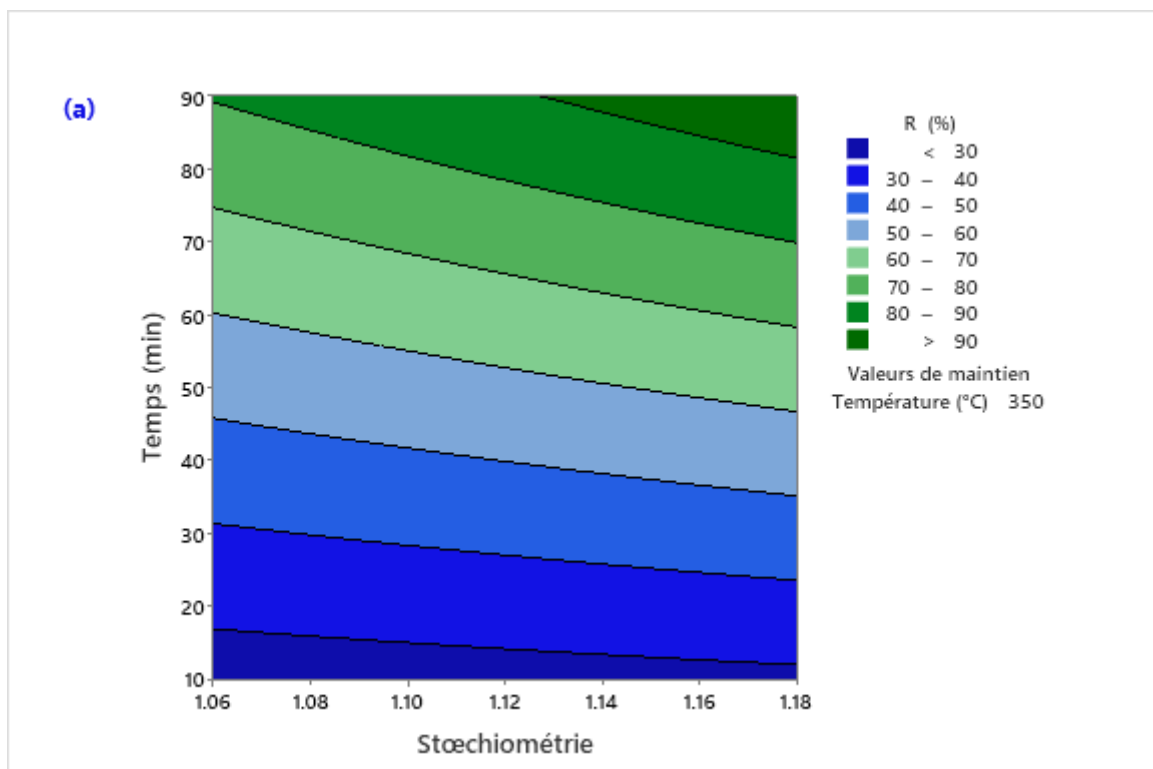
**Figure III. 5** : Les effets d'interactions : (a) temps de contact – stœchiométrie, (b) temps de contact – température et (c) stœchiométrie – température.

### III. 2. 1. 4. Graphique de contour de réponse

La Figure III. 6 représente les graphiques de contour du rendement de la réaction R (%) en fonction de a) temps de contact et stœchiométrie ( $T = 350\text{ °C}$ ) ; (b) temps de contact et température (rapport molaire  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1:18$ ) et (c) température et stœchiométrie ( $t = 90\text{ min}$ ). Les graphiques de contour permettent de délimiter les zones d'intérêt pour la réponse R (%) et montrent que tous les facteurs ont un effet positif. Les rendements R (%) élevés ( $> 90\%$ ) représentés par la couleur vert foncé se situent particulièrement dans les zones des valeurs élevées pour chaque facteur.

Les graphiques correspondants permettent de repérer visuellement la région du domaine expérimental où le rendement est maximal, en plus de connaître les différentes combinaisons des facteurs opératoires pour atteindre le rendement R (%) désiré. On peut ainsi extraire directement de ces graphiques la valeur estimée du rendement souhaité R (%) en tout point du domaine d'étude.

Le graphique de contour (Figure III. 6b) indique une relation non linéaire entre le temps de contact et la température. Ces résultats confirment une forte interaction entre le temps de contact et la température.



**Figure III. 6 a** : Graphique de contour : temps de contact – stœchiométrie.

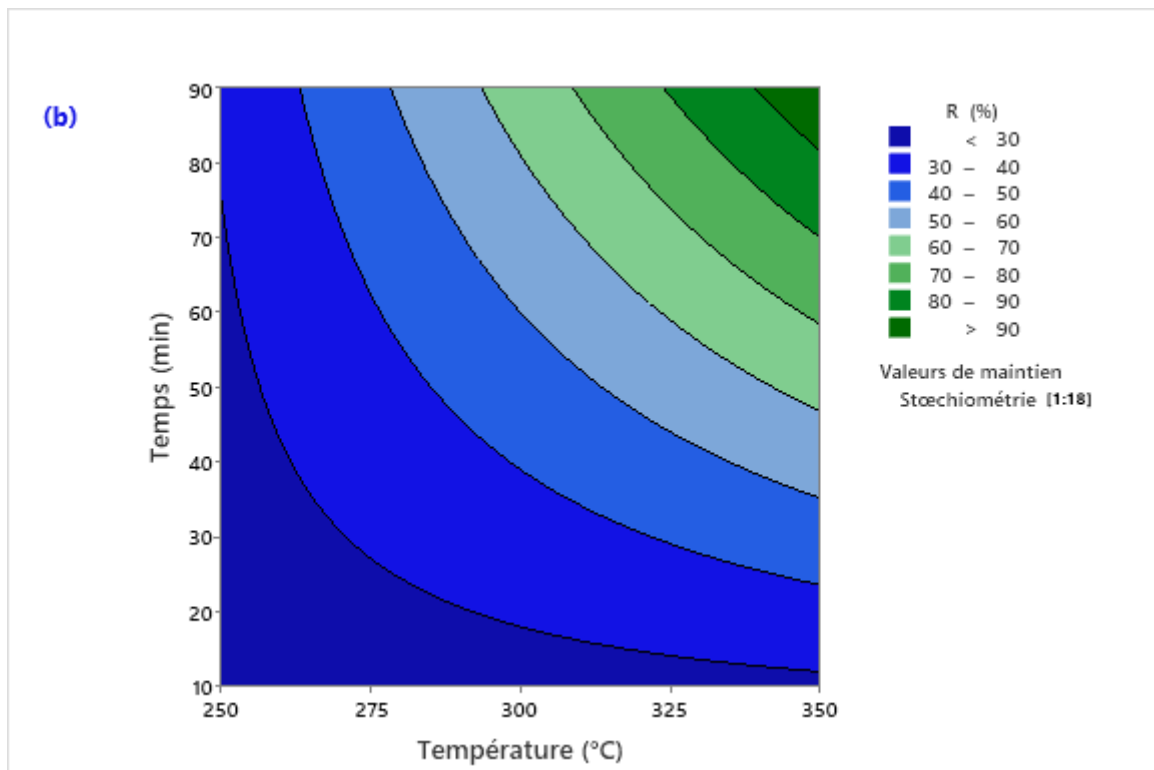


Figure III. 6 b : Graphique de contour : *temps de contact – température.*

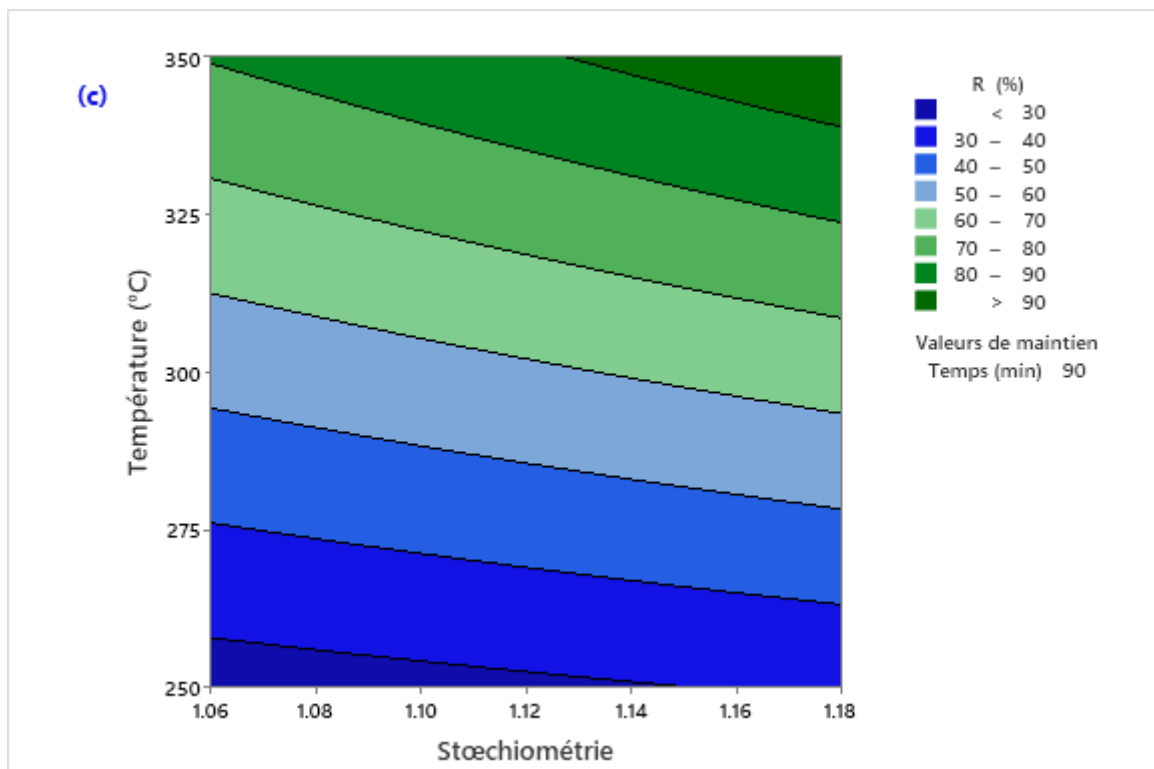


Figure III. 6 c : Graphique de contour : *température – stœchiométrie.*

### III. 2. 2. Plan factoriel fractionnaire à deux niveaux $2^{3-1}$

#### III. 2. 2. 1. Plan d'expériences

La méthode des plans factoriels fractionnaires, offre une approche efficace pour réduire le nombre d'essais nécessaires tout en permettant de déterminer les facteurs les plus influents dans une expérience. Grâce à cette méthode, il est possible de réaliser seulement 4 essais aux sommets. Les points retenus sont choisis pour permettre de calculer la réponse au point central du domaine expérimental et les effets principaux des facteurs étudiés. La matrice d'expériences correspondante est donnée dans le [Tableau III. 6](#). Les trois facteurs étudiés et leurs domaines de variation sont ceux indiqués dans le [Tableau III. 2](#).

**Tableau III. 6** : Matrice des essais du plan  $2^{3-1}$  et réponse R (%) mesurée.

Essais	A	B	C = AB	R (%)
5	-1	-1	1	25.35
2	1	-1	-1	25.56
3	-1	1	-1	24.11
8	1	1	1	97.27
9	0	0	0	32.26
10	0	0	0	32.99
11	0	0	0	32.26
12	0	0	0	31.72
13	0	0	0	32.44
14	0	0	0	32.08

Aliase : C = AB    Générateur d'alias : I = ABC    Les confusions résultantes sont :

Contrastes	Aliases	
$h_0$	<b>I</b>	<b>ABC</b>
$h_1$	A	BC
$h_2$	B	AC
$h_3$	C	AB

Le plan construit est de résolution III. Ce chiffre correspond à l'ordre de l'interaction la plus petite confondue avec la constante I.

### III. 2. 2. 2. Modélisation

Le modèle mathématique postulé pour un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$  s'écrit :

$$\hat{R} = h_0 + h_1A + h_2B + h_3C \quad (\text{III. 4})$$

$\hat{R}$  : Rendement de la réaction prévue.

$$h_0 = a_I + a_{ABC} \quad h_1 = a_A + a_{BC} \quad h_2 = a_B + a_{AC} \quad h_3 = a_C + a_{AB}$$

Les valeurs des contrastes  $h_i$  de l'équation de régression sont estimées avec le logiciel Minitab v 20.4.

#### III. 2. 2. 2. 1. Analyse statistique

##### ➤ Test de STUDENT

Les résultats du test de Student (Tableau III. 7) sont illustrés à l'aide du diagramme de Pareto (Figure III. 7) et de la droite de Henry des effets normalisés (Figure III. 8). Pour le niveau de signification choisi  $\alpha = 0.05$ , tous les termes sont statistiquement significatifs.

**Tableau III. 7** : Paramètres statistiques pour un plan factoriels complet  $2^{3-1}$ .

Terme	Effet	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p	FIV
Constante		43.072	0.210	204.96	0.000	
A	36.685	18.342	0.210	87.28	0.000	1.00
B	35.235	17.618	0.210	83.83	0.000	1.00
C	36.475	18.237	0.210	86.78	0.000	1.00
Pt ctr		-10.781	0.271	-39.74	0.000	1.00

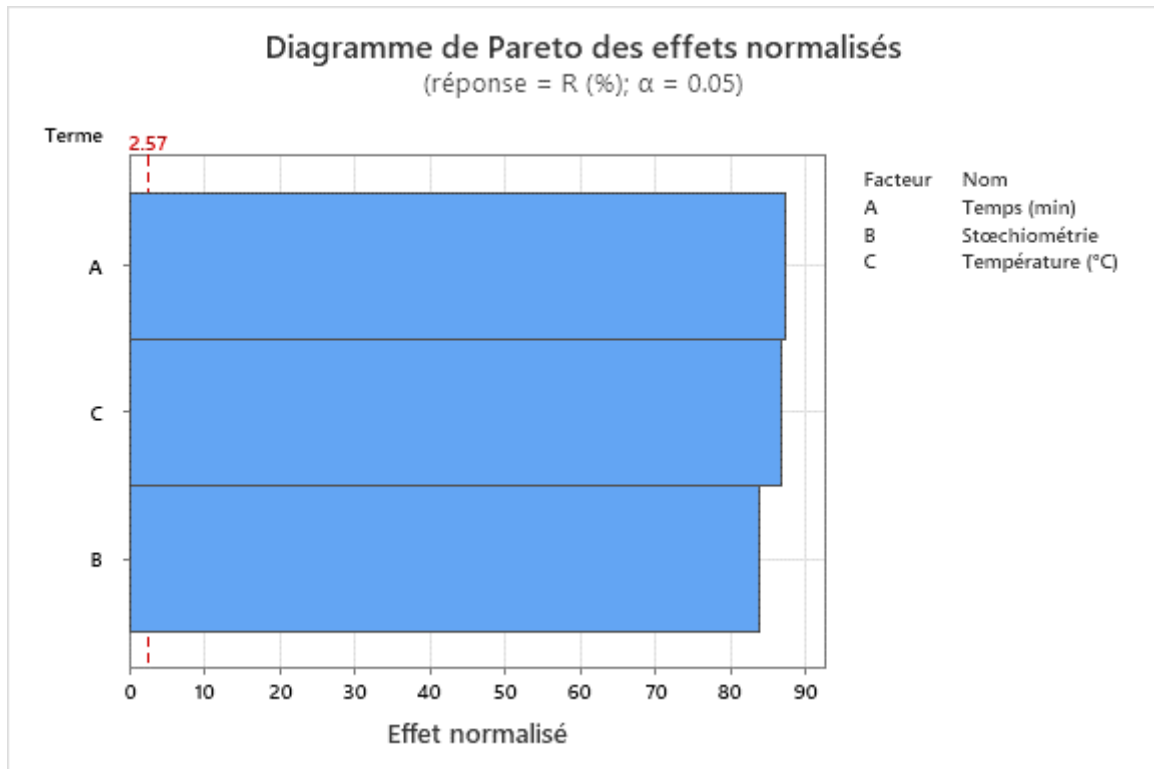


Figure III. 7 : Diagramme de Pareto des effets normalisés.

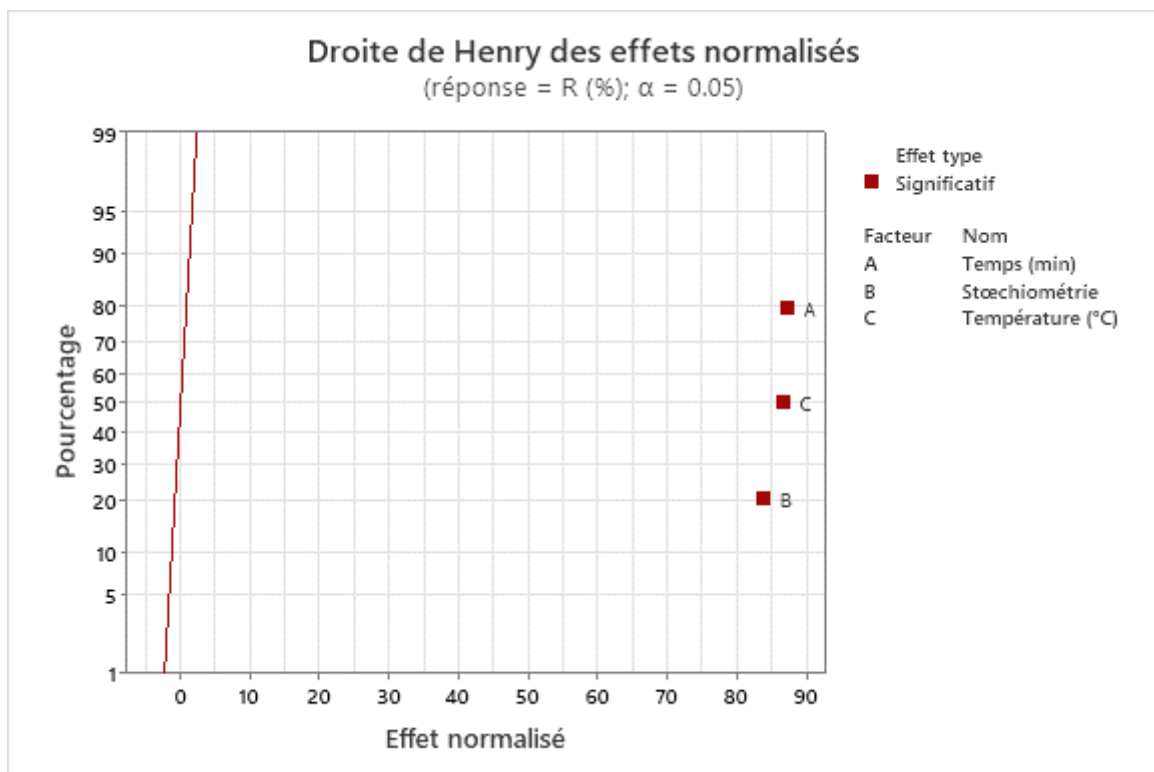


Figure III. 8 : Droite de Henry des effets normalisés.

Ainsi, le modèle retenu en unités codées s'écrit :

$$\hat{R} = 43.072 + 18.342A + 17.618B + 18.237C \quad (\text{III. 5})$$

### ➤ Analyse de la variance (ANOVA)

Les résultats de l'analyse de la variance sont présentés dans le [tableau III. 8](#).

**Tableau III. 8 :** Analyse de la variance.

Source	DL	Som Car ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	4	4196.66	1049.17	5939.01	0.000
Linéaires	3	3917.72	1305.91	7392.34	0.000
A	1	1345.79	1345.79	7618.11	0.000
B	1	1241.51	1241.51	7027.79	0.000
C	1	1330.43	1330.43	7531.14	0.000
Courbure	1	278.94	278.94	1579.01	0.000
Erreur	5	0.88	0.18		
Total	9	4197.55			

L'analyse des variances montre que le modèle mathématique postulé pour un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$  est adéquat. Pour le niveau de signification choisi  $\alpha = 0.05$ , toutes les valeurs de F sont élevées et tous les termes sont statistiquement significatifs (p-valeur < 0.05).

### ➤ Récapitulatif du modèle

La valeur de l'écart type des résidus S obtenue à partir de l'ANOVA est de 0.420305 ; ce qui suggère que les prédictions du modèle sont proches des valeurs réelles observées.

Les valeurs obtenues  $R^2 = 99.98 \%$  et  $R_{ajusté}^2 = 99.96 \%$  indiquent une forte relation linéaire entre les réponses expérimentales et celles ajustées par le modèle.

### III. 2. 2. 2. Digramme des résidus

Le diagramme des valeurs résiduelles en fonction des valeurs montre bien que les erreurs sont de types aléatoires (Figure III. 9). Donc le modèle de premier degré (III. 4) explique bien les résultats expérimentaux.

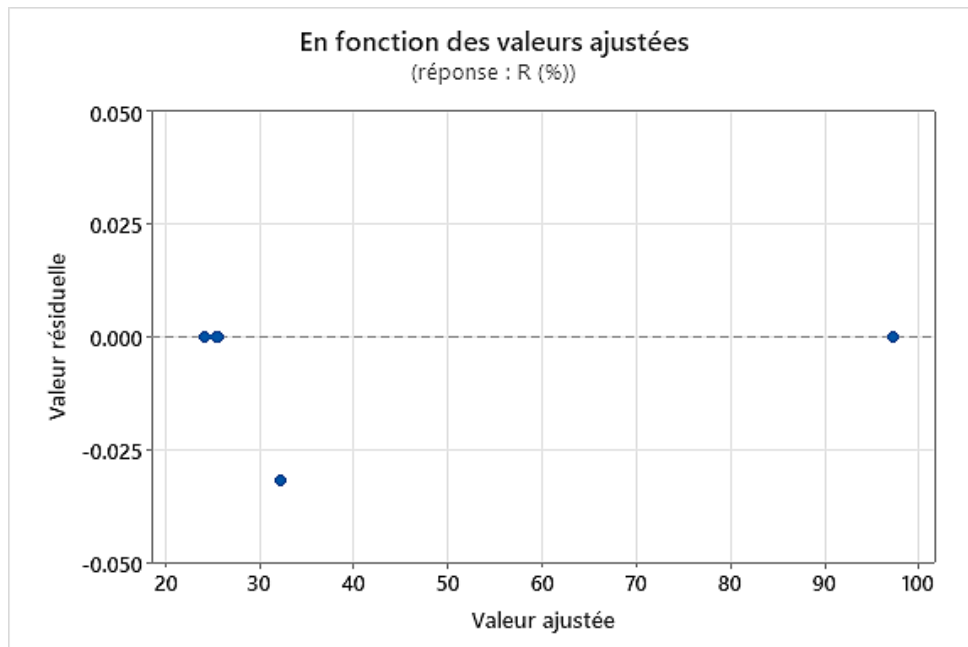
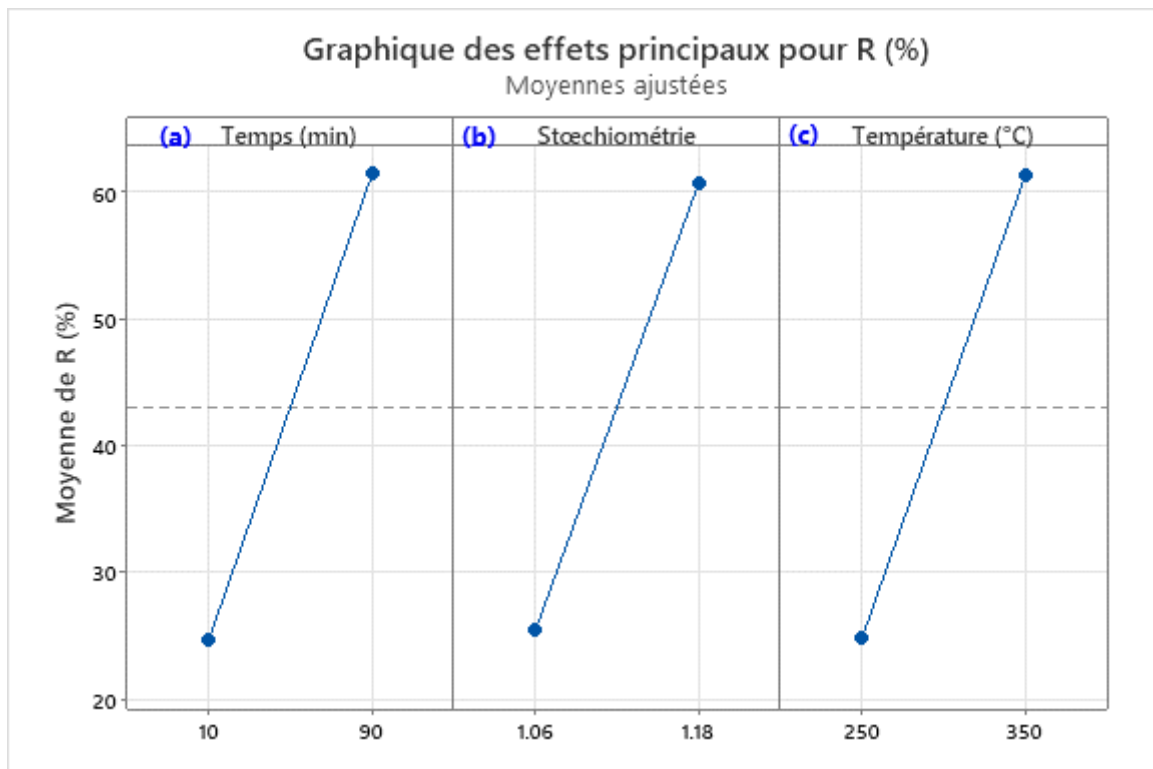


Figure III. 9 : Digrammes des résidus.

### III. 2. 2. 3. Graphique des effets principaux

Le graphique des effets principaux (Figure III. 10) montre qu'une augmentation du temps de contact (a), de la stœchiométrie (b) et de la température (c), de bas en haut entraîne une augmentation du rendement de la réaction R (%) ; ce qui indique que tous les facteurs ont un effet positif sur la réponse. De plus, nous pouvons voir que tous les effets sur la réponse sont importants.

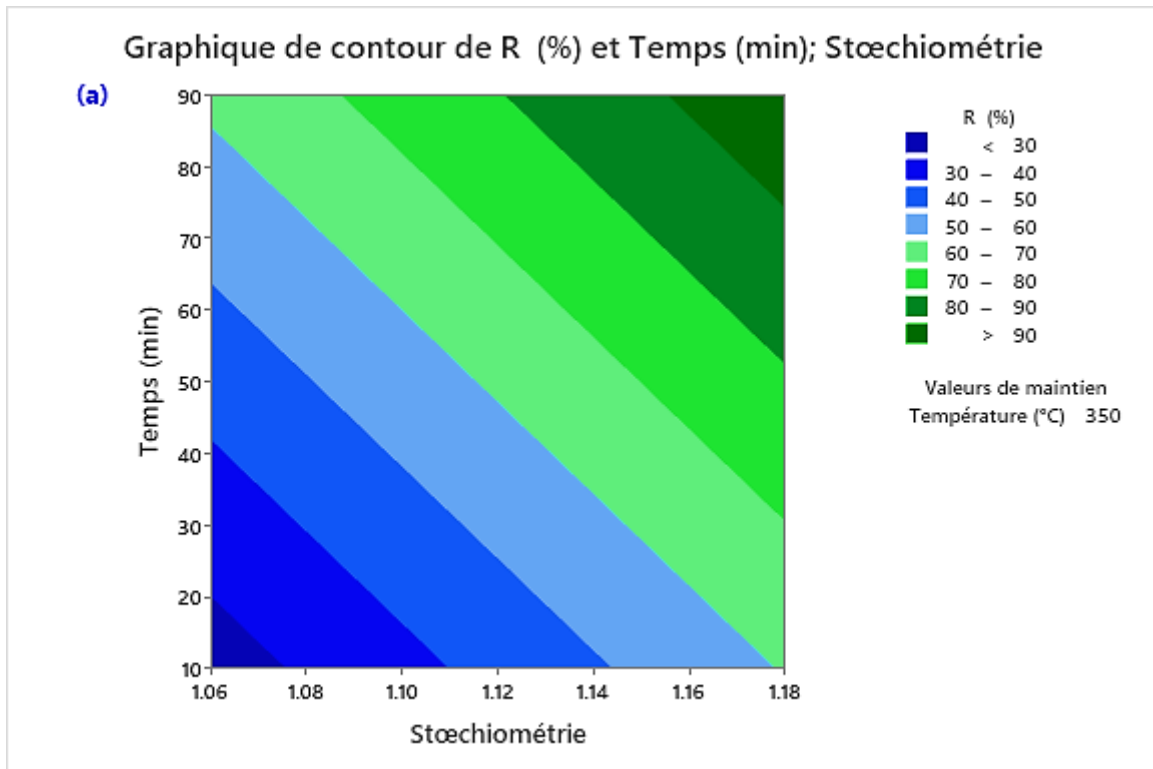




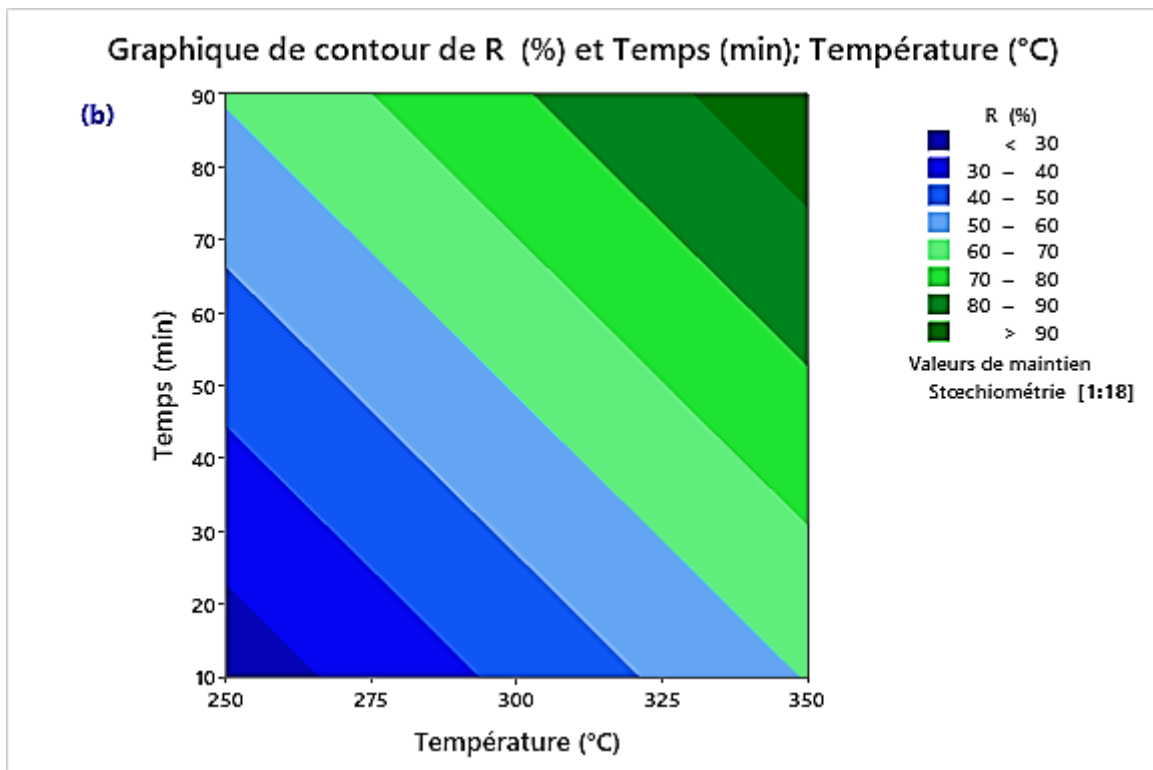
**Figure III. 10** : Les effets principaux : (a) temps de contact, (b) stœchiométrie et (c) température.

#### III. 2. 2. 4. Graphique de contour de réponse

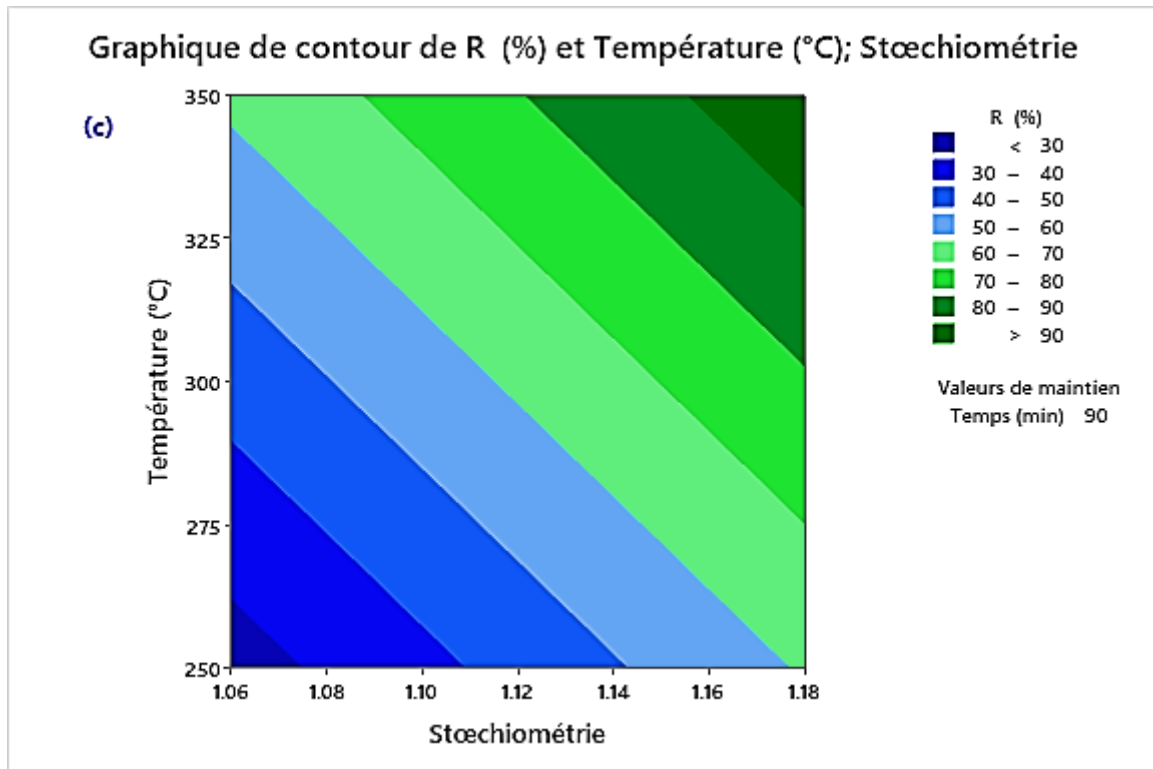
La Figure III. 11 représente les graphiques de contour du rendement de la réaction R (%) en fonction de a) temps de contact et stœchiométrie ( $T = 350\text{ °C}$ ) ; b) temps de contact et température (rapport molaire  $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{NH}_4\text{Br} = 1:18$ ) et c) température et stœchiométrie ( $t = 90\text{ min}$ ). Les graphiques de contour permettent de délimiter les zones d'intérêt pour la réponse R (%) et montrent que tous les facteurs ont un effet positif. Les rendements R (%) élevés ( $> 90\%$ ) représentés par la couleur vert foncé se situent particulièrement dans les zones des valeurs élevées pour chaque facteur.



**Figure III. 11 a :** Graphique de contour : *temps de contact – stœchiométrie.*



**Figure III. 11 b :** Graphique de contour : *temps de contact – température.*



**Figure III. 11 c** : Graphique de contour : *température – stœchiométrie*.

CONCLUSION

## CONCLUSION

Dans le présent travail, nous avons pu synthétiser le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Ces deux réactifs constituent la matière première dans la synthèse des trihalogénures. Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte (azote).

La valeur du rendement de la réaction 96.67 % obtenue dans les conditions ( $t = 90$  min, stœchiométrie en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1 : 18$  et  $T = 350$  °C) est en bon accord avec la valeur de 97.27 % relevée dans la littérature.

La matrice des expériences rapportée dans la littérature a été examinée par Minitab v 20.4. La modélisation du rendement de la réaction de synthèse de  $GdBr_3$  par un plan factoriel complet  $2^3$  conduit à un modèle mathématique de premier degré. La signification des coefficients du modèle a été vérifiée par le test de STUDENT et le modèle a été validé par le test de FISCHER. L'analyse du modèle a montré que les trois facteurs ont une influence positive sur le rendement de la réaction et elle a montré l'existence d'interaction significative entre le temps de contact et la température.

En outre, la présente étude, a permis de modéliser le rendement de la réaction par un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$ . Cette modélisation a abouti à un modèle mathématique de premier degré, qui relie la grandeur d'intérêt R (%) aux trois paramètres opératoires choisis. Le modèle postulé explique bien les résultats expérimentaux et montre que les trois facteurs sont importants et ont une influence positive sur la réponse. Le plan  $2^{3-1}$  proposé permet ainsi de réduire le nombre d'essais à 4 aux sommets.

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

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

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Junming T, Bath N Y. Quartz Metal Halide Lamp With Improved Lumen Maintenance. *US Patent Application Publication* (2008).
- [2] Guest E C, Mucklejohn S A, Preston B, Rouffet J B, Zissis G. NumeLiTe: an energy effective lighting system for roadways and an industrial application of molten salts. In *International Symposium on Ionic Liquids. Proceedings in honour of Marcelle Gaune-Escard* (pp. 26-28) (June, 2003).
- [3] Gahane D H, Kokode N S, Muthal P L, Dhopte S M, Moharil S V. Luminescence of some  $\text{Eu}^{2+}$  activated bromides. *Journal of Alloys and Compounds*, 484 (1-2), 660-664 (2009).
- [4] Van Loef E V D, Dorenbos P, Van Eijk C W E, Krämer K W, Güdel H U. Optical and scintillation properties of pure and  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{GdBr}_3$ . *Optics communications*, 189 (4-6), 297-304 (2001).
- [5] Kang Z T, Rosson R, Barta B, Han C, Nadler J H, Dorn , Kahn B.  $\text{GdBr}_3:\text{Ce}$  in glass matrix as nuclear spectroscopy detector. *Radiation Measurements*, 48, 7-11(2013).
- [6] Birowosuto M D. Novel [gamma]-ray and Thermal-neutron Scintillators: Search for High-light-yield and Fast-response Materials. *IOS Press* (2008).
- [7] Naqvi A A, Khiari F Z, Maslehuddin M, Gondal M A, Al-Amoudi O S B, Ukashat A M, Ilyas M S, Liadi F A, Isab A A, Rehman K, Raashid M, Dastageer M A, Raashid M. Pulse height tests of a large diameter fast  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  scintillation detector. *Applied Radiation and Isotopes*, 104, 224-231 (2015).
- [8] Rycerz L. High temperature characterization of  $\text{LnX}_3$  and  $\text{LnX}_3\text{-MX}$  solid and liquid systems (Ln = lanthanide, A = alkali, X = halide): thermodynamics and electrical conductivity. *Ph.D. Thesis, Université de Provence, Aix-Marseille I, France* (2003).
- [9] M,Berkani;Y,Bounouri; L, Rycerz;M, Gaune-Escard.Phase diagram and electrical conductivity of  $\text{NdBr}_3 - \text{KBr}$ , *SIPS : Molten Salts and Ionic Liquids, Energy Production, Flogen Star OUTREACH, Volume 9, (2016)*.
- [10] M,Berkani and M,Gaune-Escard, Thermodynamic investigation of the  $\text{BaF}_2\text{-LiF-NdF}_3$  system. *Molten Salts Chemistry and Technology, Wiley book, ISBN: 978-1-118-44873-1, 632 pages, June 2014.*

- [11] Y,Bounouri; M, Berkani;A, Zamouche; A, Dańczak; I,Chojnacka; L,Rycerz. [Propriétés thermodynamiques des systèmes binaires NdBr<sub>3</sub>-MBr \(M= Na, K\)](#), *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 133, 1589-1596 (2018).
- [12] S, Haroune; M Berkani *et al.* [Phase diagram and thermodynamic properties of the GdBr<sub>3</sub>-CsBr binary system](#). *Calphad*, 68, 101736 (2020).
- [13] Mendil F., Berkani M., Zamouche A., Rycerz L. [Determination of the optimum conditions for the synthesis of praseodymium\(III\) chloride](#). *Comptes Rendus Chimie.*, 16(9): 795-798 (2013).
- [14] IBESSATEN, L ; LAHBIB, C ; BERKANI, M ; *et al.* « [Influence de quelques paramètres physico-chimiques sur le rendement de la réaction de synthèse du tribromure de gadolinium](#) », Mémoire de *Master de l'Université de Bejaia*, Algérie (2016).
- [15] Haroune, S., Berkani, M., & Rycerz, L. [Synthesis of Gadolinium \(III\) Bromide and Modeling by the Experimental Design Method](#). *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 39 (3), 49-59. (2020).
- [16] S, HAROUNE. « [Etude des systèmes solides et liquides à base de bromure de gadolinium \(III\) à haute température](#) », (2021). Thèse de *Doctorat de l'Université de Bejaia*, Algérie.
- [17] Bounouri, Y., Berkani, M., Zamouche, A., & Rycerz, L. [Optimization and modeling of synthesis parameters of neodymium \(III\) bromide by dry method using full factorial design analysis](#). *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1). (2020). 366-376.
- [18] Ascenzi, P., et al. "Rare earth elements (REE) in biology and medicine." *Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali* 31 (2020): 821-833.
- [19] Gschneidner Jr., K.A., J.C.G. Bünzli, and V.K. Pecharsky, editors. [Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths](#), vol. 50, *Elsevier*, 2016.
- [20] Hannachi.D, « [Etude théorique de la structure électronique, des propriétés optiques et magnétiques des composés du type \[MLn\]2\(μ-η 2 :N2\)](#). L : ligand donneur d'électrons ; M : Lanthanide », (2011). Thèse de *Doctorat, Université Hadj Lakhder – Batna*, Algérie.
- [21] Charles N., Tuduri J., Lefebvre G., Pourret O., Gaillard F., Goodenough K. [Ressources en terres rares de l'Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ?](#) In : Boulvais P. & Decrée S. (Eds), *Ressources métalliques : cadre géodynamique et exemples remarquables*. ISTE Science Publishing Ltd-Wiley (2021).
- [22] M.Therald [The Chemistry of the Lanthanides](#). (1973). *Pergamon*, 1-101.
- [23] Z.Bingzhu, et al. [Rare-earth doping in nanostructured inorganic materials](#). *Chemical Reviews*, 122(6), (2022). 5519-5603.
- [24] Bai, J., Xu, X., Duan, Y. *et al.* [Evaluation of resource and environmental carrying capacity in rare earth mining areas in China](#). *Sci Rep* 12, 6105 (2022).



- [25] Soukeur. A, Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds). *Diss. Rennes 1*, (2022).
- [26] Traore, Mory, et al. "Research progress of rare earth separation methods and technologies." *Journal of Rare Earths* 41.2 (2023): 182-189.
- [27] Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 10(4), (2019). 1285-1303.
- [28] Cotton S. Lanthanide and actinide chemistry. *John Wiley and Sons* ISBN: 978-1-118-68136-7 (2013).
- [29] Gschneidner K A, Jr. and L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by North-Holland Publishing Company, (1979).
- [30] Slobodan B. GADZURIC, « Etude expérimentale des propriétés thermodynamiques, de transport et structurales de systèmes de bromures de lanthanides. Prédiction par méthodes statistiques de data mining », Thèse de Doctorat de l'Université de Provence Aix Marseille I, France (2006).
- [31] Baetslé, L. H. (Ed.). Actinide and Fission Products Partitioning and Transmutation. OECD/NEA. (1999).
- [32] HILPERT, K. et NIEMANN, U. Chimie à haute température dans les lampes aux halogénures métalliques. *Thermochimica acta*, (1997), vol. 299, n° 1-2, p. 49-57.
- [33] Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8th edition, Rare Earth Elements, Volume 12b, Sc, Y, La-Lu, Compounds with Carbon, Springer Berlin and Heidelberg, (1994).
- [34] Y. BOUNOURI, « Etude des systèmes à base de bromure de néodyme (III) », Thèse de Doctorat de l'Université de Bejaia, Algérie (2018).
- [35] J. Goupy, « Introduction aux plans des expériences », 2<sup>nd</sup> Ed Dunod, Paris (2001).
- [36] BOX George.E. P. , HUNTER William G. , HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).
- [37] Goupy J, Creighton L. Introduction aux plans d'expériences-5e éd.: Toutes les techniques nécessaires à la conduite d'une étude. Dunod (2013).
- [38] Kafarov V. Méthodes cybernétiques et technologie chimique. Ed MIR, Moscou (1974).
- [39] J.Goupy, « Multilinear regression: Using SOL regression to explore the expectation space and using experimental designs to determine the best solution », *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 80 (2006) 156-166.
- [40] J.GOUPY, Plans d'expériences. *Techniques de l'Ingénieur*. PE 230

**Résumé :** Dans ce travail, nous avons synthétisé le tribromure de gadolinium  $GdBr_3$  à partir de l'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$  par voie sèche en présence du bromure d'ammonium  $NH_4Br$ . Cette étude comporte la mise en place d'un montage de synthèse sous gaz inerte (azote). La valeur du rendement de la réaction 96.67 % obtenue dans les conditions optimales ( $t = 90$  min, stœchiométrie en moles  $Gd_2O_3 : NH_4Br = 1 : 18$  et  $T = 350$  °C) est en bon accord avec la valeur de 97.27 % relevée dans la littérature. La matrice des expériences rapportée dans la littérature a été examinée par Minitab v 20.4. La modélisation du rendement de la réaction de synthèse de  $GdBr_3$  par un plan factoriel complet  $2^3$  conduit à un modèle mathématique de premier degré. La signification des coefficients du modèle a été vérifiée par le test de STUDENT et le modèle a été validé par le test de FISCHER. L'analyse du modèle a montré que les trois facteurs ont une influence positive sur le rendement de la réaction et elle a montré l'existence d'interaction significative entre le temps de contact et la température. En outre, la présente étude, a permis de modéliser le rendement de la réaction par un plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$ . Cette modélisation a abouti à un modèle mathématique de premier degré, qui relie la grandeur d'intérêt  $R$  (%) aux trois paramètres opératoires choisis. Le modèle postulé explique bien les résultats expérimentaux et montre que les trois facteurs sont importants et ont une influence positive sur la réponse. Le plan  $2^{3-1}$  proposé permet ainsi de réduire le nombre d'essais à 4 aux sommets.

**Mots Clés :** Bromure de gadolinium (III), synthèse d'halogénures de lanthanide, rendement de réaction et plan d'expériences.