

I- Étude des plans d'expériences

Les expériences ont montré que, comme prévu, de nombreux facteurs peuvent influencer l'extraction du bismuth(III) par D2EHPA/XAD-1180, mais seulement certains d'entre eux, à savoir l'imprégnation de la résine XAD-1180 par l'extractant, la concentration initiale du Bi(III) et la valeur du pH initial.

Une sélection adéquate de ces paramètres est une condition essentielle pour établir un modèle polynomiale de Taylor (équation 37).

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_3X_3+b_4X_1X_2+b_5X_1X_3+b_6X_2X_3+b_7X_1^2+b_8X_2^2+b_9X_3^2+b_{10}X_1X_2X_3 \quad (37)$$

La connaissance du domaine de variation de chaque facteur (minimal, moyen et maximal), permet de déterminer les limites d'exactitude du modèle expérimental en question [105-108]. Les bornes d'intervalle de chaque facteur devaient prendre en compte les résultats des essais préliminaires.

Dans notre étude, une série de 27 expériences ont été faites selon un plan factoriel 3^3 faisant varier le rapport D2EHPA/XAD (X_1), la concentration initiale du métal (X_2) et la valeur du pH (X_3) dans leurs intervalles appropriés.

Trois niveaux de variation pour chaque paramètre lors de l'extraction du Bi(III) ont été considérés (voir tableau 11).

Tableau 11. Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3^3

Niveau du facteur	Valeur réduite	X_1 (g /g de résine)	X_2 (ppm)	X_3
Minimal	-1	2,5	100	0
Moyen	0	5	250	1
Maximal	+1	7,5	400	2

II- Plan d'expérience pour l'extraction du Bi(III)

Les résultats des expériences d'extraction du Bi(III), basées sur les niveaux des trois facteurs donnés dans le tableau 11, sont récapitulés dans le tableau 12.

Tableau 12. Conception expérimentale du plan factoriel 3^3

n° d'expérience	Niveaux des facteurs			Réponse analytique (Y)
	X ₁	X ₂	X ₃	Rendement d'extraction (%)
1			-1	97,86
2		-1	0	96,26
3			1	95,61
4			-1	95,45
5		0	0	96,10
6	-1		1	96,79
7			-1	96,37
8		+1	0	95,38
9			1	97,19
10			-1	94,66
11		-1	0	92,53
12			1	92,08
13			-1	88,44
14	0	0	0	90,91
15			1	91,83
16			-1	93,62
17		+1	0	85,33
18			1	89,02
19			-1	90,77
20		-1	0	92,07
21			1	95,69
22			-1	91,23
23	+1	0	0	94,76
24			1	96,18
25			-1	90,99
26		+1	0	93,58
27			1	92,40
28, 29, 30*				95,97 ; 95,54 ; 95,12

* Trois expériences supplémentaires au point central (0, 0, 0) pour le calcul des tests de Student et de Fisher

D'après le tableau 12, les constatations préliminaires montrent que le rendement d'extraction du Bi(III) par D2EHPA/XAD-1180 atteindra des valeurs de 85,33 à

97,86%, et ce pour certaines conditions opératoires. Il semble déjà que la plus haute valeur du rendement d'extraction (97,86%) est obtenue pour des taux minimaux de D2EHPA/XAD1180 (X_1), de concentration initiale (X_2) et de pH initial (X_3).

II. Calcul et de raffinement du modèle

Les calculs du modèle sont faits en utilisant des valeurs non-dimensionnelles des différents niveaux. Le tableau 14 résume les valeurs des coefficients du modèle, censés décrire les effets individuels des paramètres, ainsi que leurs interactions possibles.

Tableau 13. Les coefficients du modèle et de leurs effets correspondants

Variable	Modèle		Effet sur la réponse (rendement d'extraction)
	Coefficient	Valeur	
	b_0	90,45	Rendement au centre
X_1	b_1	3,539	(+++) Effet très important de X_1
X_2	b_2	1,905	(++) Effet important de X_2
X_3	b_3	0,617	(+) Effet favorable de X_3
X_1X_2	b_4	-0,158	(-) Interaction faible entre X_1 and X_2
X_1X_3	b_5	0,075	(+++) Effet très important de l'interaction binaire de X_1 et X_3
X_2X_3	b_6	0,025	(+) Interaction favorable entre X_2 et X_3
X_1^2	b_7	-7,672	Interaction quadratique importante à l'effet de X_1
X_2^2	b_8	-3,005	Maximum prononcé à l'effet de X_2
X_3^2	b_9	-0,239	Interaction quadratique légère à l'effet de X_3
$X_1X_2X_3$	b_{10}	-0,637	(-) Faible interaction tertiaire entre X_1 , X_2 and X_3

(+) effet favorable; (-) effet défavorable

Les effets individuels et les interactions des paramètres ont été discutés sur la base du signe et la valeur absolue de chaque coefficient (voir tableau 13). Ces valeurs des coefficients vont définir la force de l'effet correspondant et la façon dont il va agir sur le rendement d'extraction (favorables ou défavorables).

Les premières observations tirées du tableau 13 permettent de faire les conclusions suivantes :

- i. Une grande capacité d'extraction par le D2EHPA/XAD-1180 est obtenue dans les intervalles fixés, justifiant ainsi le choix des limites des facteurs en question;
- ii. Effet du taux de chargement de la résine XAD-1180 par le D2EHPA, est trois fois plus grand que celui du pH. Tandis que l'effet de la concentration initiale du Bi(III) joue un rôle important dans l'extraction ;
- iii. Interaction entre la résine imprégnée et le pH de la solution aqueuse du Bi(III) régit fortement l'extraction;
- iv. Interaction quadratique de l'effet de la résine imprégnée, est plus importante par rapport aux autres facteurs.
- v. Aucune synergie n'est observée entre les trois facteurs.

Ces prédictions sont en accord avec la forme de la surface de réponse (figures 29a, 29b et 29c), tracée à trois reprises en fixant successivement les trois paramètres à des valeurs centrales, selon les équations suivantes (tableau 14). Le voisinage autour de ces valeurs centrales est censé d'inclure l'optimum du rendement d'extraction du Bi(III).

Tableau 14. Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs.

Variable codée fixée	Modèle polynomial
$X_1 = 0$	$Y = 90,45 + 1,905X_2 + 0,617X_3 + 0,025X_2X_3 - 3,005X_2^2 - 0,239X_3^2$
$X_2 = 0$	$Y = 90,45 + 3,539X_1 + 0,617X_3 + 0,075X_1X_3 - 7,672X_1^2 - 0,239X_3^2$
$X_3 = 0$	$Y = 90,45 + 3,539X_1 + 1,905X_2 - 0,158X_1X_2 - 7,672X_1^2 - 3,005X_2^2$

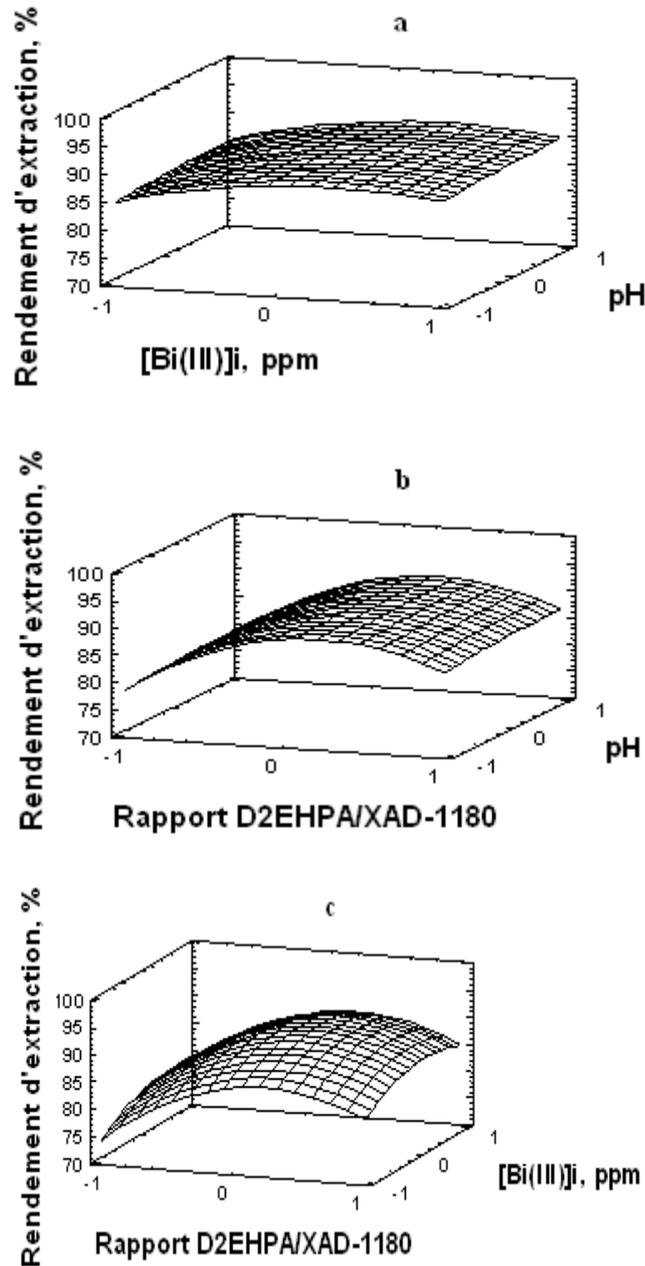


Figure 29. Représentations 3-D du rendement d'extraction du Bi(III) aux variables fixées: (a) D2EHPA/XAD resin= 5, (b) [Bi(III)]_i= 250 ppm, (c) pH=1

Pour savoir la reproductibilité de notre modèle, nous avons fait appel au test de Student [105,109]. Celui-ci va nous donner que les effets individuels ou combinés les plus influençant sur le processus d'extraction du Bi(III) par RIE.

Dans nos expériences, les principales erreurs proviennent des mesures de poids et de volume. A cet effet, trois expériences supplémentaires ont été réalisées aux centres des paramètres, tenus en question.

Ceci est nécessaire pour estimer l'erreur moyenne sur la base de calcul de la variance aléatoire. Les calculs sont résumés dans le tableau 15.

Tableau 15. Calculs de test de Student

Paramètres	Symboles	Valeur
Rendement moyen au point (0,0,0)	y_0	95,54
Variance au carré	S^2	0,180
Racine carrée de la variance.	S	0,425
*Facteur de risque (choix arbitraire).	α	0,05(95%)
*Facteur de Student critique	t_c	4,303
Facteur de Student calculé	Δb_i	0,351
Nombre de coefficients restants	R	5
Modèle de réponse à (0, 0,0)	$b_0(y_{000})$	90,45
Moyenne des rendements (27 expériences)	Y_m	93,48
Variance résiduelle	S_r^2	13,29
Degree de liberté	v_1	2
Residual degrees of freedom	v_2	8
** Facteur de Fisher critique	F_c	6,60
Facteur de Fisher calculé	F_{cal}	73,61

* Tables de Student

** Tables de Fisher

Ainsi, avec un 95% de confiance (c-à-dire $\alpha = 0,05$), et pour une variance de 2 (trois expériences aux centre), l'intervalle de confiance pour tous les coefficients estimés à partir de 27 expériences ($N = 27$), est $\Delta b_i = \pm 0,351$.

Donc, il en résulte que pour $|b_i| < |\Delta b_i|$ les coefficients : b_4 , b_5 , B_6 et B_9 doivent être retirés du modèle mathématique car ils n'ont pas d'effet significatif sur la fonction de réponse (rendement d'extraction). Par conséquent, la forme définitive du modèle polynomial est donnée par l'équation 38 :

$$Y = 90,45 + 3,539X_1 + 1,905X_2 + 0,617X_3 - 7,672X_1^2 - 3,005X_2^2 - 0,637X_1X_2X_3 \quad (38)$$

Ce modèle décrira d'une façon reproductible notre procédé d'extraction de bismuth (III) par le D2EHPA/XAD-1180. Ceci confirme notre choix initial des trois paramètres : Rapport D2EHPA/XAD-1180, concentration initiale du Bi(III), pH de la solution aqueuse. Aussi l'interaction entre ces trois paramètres s'avère positif.

Dans le but d'étudier la linéarité de notre modèle proposé le long des domaines fixés pour chaque paramètre, nous avons critiqué les résultats en fonction du test de Fisher [105,109]. Pour cela, nous avons calculé le test de Fisher par la moyenne des écarts résiduels d'où on trouve un facteur de Fisher égal à $F_c=73,61$. Nous constatons que le facteur de Fisher calculé (F_c) est largement supérieur à celui critique ($F_t=4,46$). On conclut que notre modèle mathématique est linéaire le long des intervalles de travail.

Ce modèle a été appliqué pour le cas d'extraction du Cu(II) d'où les résultats ont montré que le modèle conserve toujours son exactitude et sa linéarité dans les domaines des facteurs donnés par le tableau suivant :

Tableau 16. Les niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel 3^3

Niveau du facteur	Valeur réduite	X_1 (g /g de résine)	X_2 (ppm)	X_3
Minimal	-1	2,5	6	0
Moyen	0	5	38	3
Maximal	+1	7,5	70	5,7