



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

DEHAOUI Abdelkrim et DIFI Kheyreddine

Sur le thème

Application de la méthodologie des surfaces de réponse dans l'extraction du lanthane par membrane liquide émulsionnée

Soutenu publiquement en juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohammed Amine	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BELKHOUCHE Nasr Eddine	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mme NAIT-TAHAR Sanaa	MCB	ESSA- Tlemcen	Examinatrice
Mme BENYAHIA Nacera	MCB	C.U. de Maghnia	Directrice de mémoire

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

REMERCIEMENTS

Je voudrais remercier Dieu d'avoir donné le pouvoir et les compétences nécessaires pour mener à bien cette tâche, et je voudrais exprimer ma profonde gratitude à tous qui ont travaillé de près ou de loin pour accomplir cette tâche dans le manuscrit.

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification « L.T.S.P » de l'Université Abou Bekr BELKAID-TLEMCEM sous la direction de **Mme BENYAHIA Nacera** maître de conférences au centre universitaire de MAGHNIA-TLEMCEM, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour sa disponibilité, pour son encadrement précieux, pour son aide, son soutien et pour ses conseils quotidiens, sans elle ce travail ne sert à rien.

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à Mr ***DIDI Mohamed El Amine***, professeur à l'université Abou Bekr belkaid-Tlemcen, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à Mr **Belkhouche Nasr-Eddine** professeur à l'université Abou Bekr belkaid-Tlemcen, qui m'a fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à madame **NAIT-TAHAR Sanaa**, maître de conférence B à l'école supérieure en science appliquée de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous tenons à remercier tous les membres du laboratoire et tous les collègues du doctorat en chimie analytique et autres doctorats de l'Université de Tlemcen, ainsi que tous ceux qui ont contribué directement ou indirectement à l'élaboration de ce travail

DÉDICACES

N*ous déduisons ce mémoire A nos chers
parents nos mères et nos pères Pour leur
patience, leur amour, leur soutien et leur
encouragement*

A *nos frères et sœurs*

A *nos amies et nos camarades*

S*ans oublier toutes les professeurs que ce soit
de primaires, du moyen, du secondaire ou de
l'enseignement supérieur*

DEHAOUI Abdelkrim

DIFI kheyreddine

Table des matières

Liste des symboles et abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

PARTIE THEORIQUE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	2
CHAPITRE 1 : ASPECT THÉORIQUE SUR LES TERRES RARES ET LANTHANE.....	5
1. LES TERRES RARES.....	5
1.1. <i>Présentation générale</i>	5
1.2. <i>Types des terres rares</i>	6
1.3. <i>Les minerais des lanthanides</i>	6
1.4. <i>Application</i>	7
2. ASPECTS THÉORIQUES SUR LANTHANE	7
2.1. <i>Généralités</i>	7
2.2. <i>Utilisation</i>	9
2.3. <i>La toxicité du lanthane</i>	10
2.4. <i>Effets sur la santé</i>	10
2.5. <i>Impact sur l'environnement</i>	10
CHAPITRE 2 : MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNEE (MLE).....	11
1. INTRODUCTION	11
2. THÉORIE ET PRINCIPE DE L'EXTRACTION PAR MEMBRANE LIQUIDE EMULSIONNÉE :	11
2.1. <i>Généralités</i> :	11
2.2. <i>Avantages des membranes liquides émulsionnées</i> :	12
2.3. <i>Composition de la membrane liquide émulsionnée</i> :	12
2.4. <i>Formulation de la membrane liquide émulsionnée</i> :	12
2.4.1. <i>Le tensioactif</i> :	13
a) <i>Définition</i>	13
b) <i>Types de tensioactifs</i> :	13
c) <i>Choix des tensioactifs</i>	14
d) <i>Application</i> :	15
2.4.2. <i>Le diluant</i> :	15
2.4.3. <i>Le transporteur</i> :.....	15
2.4.4. <i>Phase interne</i>	16
2.5. <i>Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée</i> :	17
CHAPITRE 3 : MODÉLISATION PAR PLAN D'EXPÉRIENCE : PLAN DE TAGUCHI	18
1. HISTORIQUE DES PLANS D'EXPÉRIENCES :	18
2. NOTIONS DE BASE.....	18
3. DÉFINITION DES PLANS D'EXPÉRIENCES :	18
4. L'INTÉRÊT DES PLANS D'EXPÉRIENCES :	19
5. MATRICE DE BOX-BEHNKEN :	19
6. PLANS DE BOX-BEHNKEN :	19
6.1. <i>Construction des plans de Box-Behnken</i> :.....	19
6.2. <i>Propriétés des plans de Box-Behnken</i> :.....	20
7. GÉNÉRALITÉ SUR LA MÉTHODE DE TAGUCHI:	20
7.1. <i>Historique de la méthode de Taguchi</i>	20
7.2. <i>Intérêt d'un plan Taguchi</i>	21
7.3. <i>Définitions des notions de bases</i> :	21
• <i>Réponse</i> :	21

•	FACTEUR :	22
•	DOMAINE EXPERIMENTAL :	23
•	MATRICE D'EXPERIENCE :	23
	7.4. Plan d'expérimentation :	23
	7.5. Méthodologie expérimentale :	23
	7.6. Méthode de Taguchi	23
	7.7. Les différentes étapes de la méthodologie de Taguchi :	24
	7.8. Les tables de Taguchi	25
	7.9. Optimisation par la méthode de Taguchi	27
	7.10. Analyse de variance ou ANOVA	28
	7.11. Dénomination Des tables	28
	7.12. Graphes linéaires associés à un modèle	28
	7.13. Avantages et limites des la méthode de Taguchi [32] :	29
1.	INTRODUCTION	31
2.	RÉACTIFS ET PRODUITS UTILISÉS	31
3.	APPAREILS ET INSTRUMENTS ANALYTIQUES	32
4.	PRÉPARATION DES PRODUITS	32
	4.1. Préparation d'une solution de lanthane à 175 ppm :	32
	4.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à 10^{-3} M :	32
	4.3. Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3 :	32
5.	PRÉPARATION DE LA MEMBRANE LIQUIDE ÉMULSIONNÉE	33
	5.1. Préparation de l'émulsion Primaire E/H :	33
	5.2. Procédure d'extraction	33
	5.3. Réponse analytique	33
6.	ANALYSE PAR UV-VISIBLE :	34
7.	MODÉLISATION PAR LES PLANS DE TAGUCHI DES IONS DE LA(III)	34
1.	OPTIMISATION DE DOSAGE DU LA(III) PAR COMPLEXOMÉTRIE VISIBLE	37
2.	COURBE D'ÉTALONNAGE DE DOSAGE DU LA (III) PAR VISIBLE	38
3.	MODÉLISATION DE L'EXTRACTION DE LA(III) PAR LES PLANS DE TAGUCHI	39
	3.1. Calcul statistique	39
	3.2. Le rapport signal/bruit (S/N)	39
	3.3. Analyse de la moyenne (ANOM)	40
	3.4. Analyse de variance (ANOVA)	45
	CONCLUSION GÉNÉRALE	49
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51
	RESUME	55

Liste des abréviations

MLE : membrane liquide émulsionnée

La : lanthane

TR : Terres rares

ETR : Extraction des terres rares

S/N : le rapport signal / bruit

ANOM : analyse de la moyenne

ANOVA : l'analyse de la variance

M : La masse moléculaire de la molécule entière

MSR : La méthodologie des surfaces de réponse

ppm : Particule par million (mg/l)

C : Concentration de la solution à analyser

CI : Concentration initial de la solution métallique avant l'extraction

Cf : Concentration final de la solution métallique après l'extraction

n : Nombre de répétitions de chaque expérience

E_i : Rendement d'extraction de La(III) pour l'*i*th expérience

$\bar{E}$: Rendement d'extraction moyen de La(III)

SSF : La somme des carrés du facteur

SST : La somme totale des carrés

SSE : L'erreur de la somme des carrés

VER : La variance de l'erreur

MS : La moyenne des carrés

Liste des figures

Figure 1: Monazite de Brésil.....	7
Figure 2 : Echantillon de lanthane	8
Figure 3: Schéma de la structure d'un tensioactif.....	13
Figure 4: Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée	17
Figure 5 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs	20
Figure 6: Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée	33
Figure 7 : Structure du complexe(Az(III)-La)	37
Figure 8 : Bande d'absorption visible des ions La(III)	37
Figure 9 : Courbe d'étalonnage du La(III)	38
Figure 10 : Evolution des rendements moyens d'extraction de La(III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux.....	44

Liste des tableaux

Tableau 1: Les éléments de terres rares	6
Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du lanthane.....	9
Tableau 3: Application des tensioactifs selon le BLH [24]	15
Tableau 4: Tables de Taguchi L27(3 ¹³)	26
Tableau 5: Récapitulatif des réactifs utilisé	31
Tableau 6: Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation	35
Tableau 7: Matrice d'expérience donnée par le plan de taguchi L9	35
Tableau 8 : Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L4 en fonction de la réponse moyenne.....	40
Tableau 9 : ANOM des rapports signal et bruit (S/N)	42
Tableau 10 : ANOM des rendements moyens d'extraction de La(III).....	43
Tableau 11 : ANOVA pour l'extraction de La(III) par membrane liquide émulsionnée selon la conception de Taguchi L9	46

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Groupe composé de 17 métaux, plus précisément, quinze lanthanides, plus le scandium et l'yttrium, les terres rares sont devenues aujourd'hui des éléments indispensables dans le développement de l'énergie verte. Ils ont trouvé un grand intérêt dans de nombreux domaines de la science (catalyse, métallurgie, dans les verres et les céramiques et aussi dans certaines lampes (fluorescente).

Le nombre croissant d'applications industrielles des terres rares, a entraîné une augmentation importante de la demande en ces composés purifiés [1]. La difficulté de la séparation de ces métaux est due à la très grande similarité chimique de ces éléments.

Le lanthane, fait partie de la famille des terres rares, possède des propriétés exceptionnelles qui le rend largement utilisé dans des domaines variés tels que : traceurs biologiques des ions Ca^{2+} , le traitement du cancer, fertilisant en agriculture additif dans des alliages [2], dans les piles à combustible à hydrogène, les verres optiques spéciaux, les aspirateurs électroniques. Il a également des applications importantes dans le craquage du pétrole [3]. Il faut donc des procédés dès le début responsables à la séparation et la purification de ces éléments.

Récemment, une nouvelle technique a fait l'objet d'une attention considérable et a suscité un large intérêt au cours de ces dernières décennies c'est : l'extraction par membrane liquide émulsionnée. Cette technologie de MLE a gagné une grande importance parmi les autres méthodes de séparation conventionnelles.

La première utilisation industrielle de ce procédé c'était en 1986 en Autriche pour l'extraction du zinc. C'est une méthode prometteuse pour la séparation et la purification des systèmes complexes et aussi pour la récupération et la concentration de polluant à faible concentration. Elle a été connue une large application dans d'autres domaines tels que :

- Traitement des effluents gazeux ou liquide
- extraction des produits médicaux telle que la pénicilline.
- Récupération des métaux comme le zinc, le nickel, le palladium et l'or.

En utilisant la méthodologie de surface de réponse selon la matrice de Taguchi, afin de décrire les données expérimentales et construit un modèle théorique qui définit les conditions optimales d'extraction.

Le but de ce travail est donc d'étudier l'extraction du lanthane via une membrane liquide émulsionnée. Notre manuscrit est divisé en trois parties :

- La partie théorique divisée en trois chapitres porte sur l'aspect théorique sur les terres rares et plus précisément lanthane, le développement de la technique de membrane liquide émulsionnée et modélisation par plan d'expérience (Plan de TAGUCHI)
- La deuxième partie sera réservée aux matériels et méthodes utilisés lors des expérimentations, afin de décrire l'ensemble des expériences menées sur la modélisation de l'extraction du La(III) par les plans d'expériences en utilisant la méthodologie des plans de Taguchi.
- La troisième partie est consacrée aux résultats et discussion dans laquelle les résultats trouvés sont interprétés
- Au terme de l'étude nous concluons sur les principaux résultats obtenus nous les incluons sous une conclusion générale.

PARTIE THEORIQUE

Chapitre 1 : Aspect théorique sur les terres rares et lanthane

1. Les terres rares

1.1. Présentation générale

Les terres rares désignent 17 métaux : le scandium, l'yttrium et quinze lanthanides (avec des numéros atomiques 57 à 71 de la table de Mendeleïev, nous les mentionnons comme suit) : le cérium (Ce), le dysprosium (Dy), l'erbium (Er), l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), l'holmium (Ho), le lanthane (La), le lutétium (Lu), le néodyme (Nd), le praséodyme (Pr), le prométhium (Pm), le samarium (Sm), le terbium (Tb), le thulium (Tm) et l'ytterbium (Yb). Ces métaux avec propriétés particulières sont utilisés par un grand nombre. d'industries, comme la haute technologie, l'énergie propre, ainsi que l'aérospatiale et la défense. Il sont considérées comme des métaux stratégiques dans l'économie mondiale [1].

Les terres rares ne sont pas « rares », parce que difficile à trouver, elles sont d'ailleurs plus abondantes dans l'écorce terrestre que certains métaux, exemple, le cérium, présent en quantité similaire au cuivre et est même 4 fois plus abondant que le plomb (environ 62 µg/g), le lanthane (environ 32 µg/g) [3]. Cette appellation "rare" a été origine plutôt que les difficultés techniques de leur extraction et de leur purification, en raison de leur faible concentration dans les minerais [2].

PARTIE THEORIQUE

Tableau 1: Les éléments de terres rares

élément	numéro atomique	symbole	masse atomique
scandium	21	Sc	44,96
yttrium	39	Y	88,90
groupe cérique			
lanthane	57	La	138,91
cérium	58	Ce	140,12
praseodyme	59	Pr	140,91
néodyme	60	Nd	144,24
prométhium	61	Pm	(145)
samarium	62	Sm	150,35
groupe yttrique			
europium	63	Eu	151,96
gadolinium	64	Gd	157,25
terbium	65	Tb	158,92
dysprosium	66	Dy	162,50
holmium	67	Ho	164,93
erbium	68	Er	167,26
thulium	69	Tm	168,93
ytterbium	70	Yb	173,04
lutétium	71	Lu	174,97

1.2. Types des terres rares

Les éléments de terres rares sont généralement subdivisés en deux sous-groupes en fonction de la configuration électronique de chacun d'eux : D'une part les terres rares légères, également appelées cériques, qui comprend des éléments allant du lanthane à l'euporium, ainsi que des éléments de terres rares lourde, également appelée terres yttriques, y compris d'autres lanthanides, du gadolinium au Lutétium et yttrium. M.

La distinction entre terres rares lourdes et légères pose de nombreuses discussions car il n'existe pas de classification officielle. Christian Hocquard estime ainsi qu'« *il est indispensable de distinguer les terres rares légères (cérium et lanthane principalement) et les terres rares lourdes (en particulier terbium, europium et dysprosium)* » [3]. En effet, plus le nombre atomique est élevé et plus l'élément sera lourd,

1.3. Les minerais des lanthanides

Les terres rares se trouvent pratiquement sur tous les continents, la Chine englobe la plus grosse réserve mondiale de ces éléments (36%).Aujourd'hui, plus de deux cents minéraux qui contiennent des terres rares, et sont classés en différents groupes en fonction de leur teneur :

-  **La monazite** : est un orthophosphate de terres rares et de thorium,se trouve en grande quantité sur les sables noirs des plages, surtout au Brésil et en Australie.
-  **la bastnaésite** : minéral riche en terres rares légères. Il est également riche en europium. On le trouve aux États-Unis (Californie) et en Chine.

- ✚ **le xénotime** : moins abondante que la bastnaésite et la monazite,. Il est peu utilisé actuellement. On le retrouve dans de nombreux pays tels que la Malaisie, l'Inde, la Suède ou la Thaïlande.
- ✚ **les argiles ioniques** : Ont été découvertes en Chine, dans les années 1980, contenant environ 0.2 % d'oxydes de terres rares sous forme d'ions absorbés.



Figure 1: Monazite de Brésil.

1.4. Application

Les propriétés des différentes terres rares ont permis le développement d'une gamme sans cesse diversifiée d'applications, y compris dans le domaine de l'énergie (éoliennes de hautes performances à moteurs asynchrones, industrielles, notamment l'électronique, l'énergie propre, l'aérospatial, l'automobile et la défense. La fabrication d'aimants permanents représente la plus grande et la plus importante utilisation finale des ETR, soit 29 % de la demande prévue en 2020 [2].

2. Aspects théoriques sur lanthane

2.1. Généralités

Le lanthane de symbole La et de numéro atomique 57 ; est le premier métal de la grande famille des lanthanides, qui appartient aux terres rares. Dans le tableau périodique, il se trouve dans le 6^{ème} Période et le 3^{ème} Sous-groupe (groupe 3) ou groupe du scandium. Son découvert

PARTIE THEORIQUE

a été en 1839 par le suédois Gustaf Mosander de l'Université de Stockholm dans un mélange d'oxydes de cérium obtenus par Gadolin. le lanthane, a été isolé d'un échantillon impur de ce métal. Le lanthane métallique relativement pur a été préparé pour la première fois en 1923 [4].



Figure 2 : Echantillon de lanthane

Le lanthane se présente sous forme de métal gris argenté malléable et ductile. Il s'oxyde facilement et ternit au contact de l'air et qui est assez mou pour être coupé avec un couteau. À des températures supérieures à 440°C, le lanthane brûle en oxyde de lanthane (La_2O_3). Dans les acides dilués, il se dissout sous l'action de l'hydrogène et réagit directement à la chaleur avec les halogènes, même à température ambiante. Le lanthane et l'hydrogène forment un hydrure non stœchiométrique noir sensible à l'eau.

Les 57 électrons d'un atome de lanthane sont disposés dans la configuration $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$, avec trois électrons de valence à l'extérieur du noyau de gaz rare. L'état d'oxydation habituel est +3. Les principales propriétés physico-chimiques du lanthane sont récapitulées dans le tableau 2.

Bien que classé comme élément des terres rares, le lanthane est le 28^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre, presque trois fois plus abondant que le plomb. Dans les minéraux tels que la monazite et le bastnäsite, La monazite brute contient 25% de lanthane, 50% de cérium, 15% de néodyme et 10% d'autres éléments de terres rares. Sa séparation des autres terres rares est délicate. La bastnaésite qu'est un carbonate naturel anhydre de type $(\text{La,Ce})(\text{CO}_3)\text{F}$, le xénotime, la loparite et d'autres minéraux tels que l'apatite Kola ainsi que des minerais ioniques chinois [5]. Le lanthane représente environ un quart de la teneur en lanthanides. Il est extrait de ces minéraux par un procédé assez complexe.

Tableau 2: Propriétés physico-chimiques du lanthane

Lanthane	La
Numéro atomique	57
Masse molaire	138,91 g/mol
Densité	6,18g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	860°C
Température d'ébullition	3464°C
Rayon atomique (Van der Waals)	187pm
Rayon ionique	162pm
Configuration électronique	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Conductivité thermique	13,4W/m.K
Energie de première ionisation	539 kJ.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,1
Structure cristalline	Electronégativité de Pauling
Couleur	Blanc argenté

2.2. Utilisation

La première application historique du lanthane était dans les manteaux de lanterne à gaz. Carl Auer vonWelsbach a utilisé un mélange d'oxyde de lanthane et d'oxyde de zirconium, qu'il a appelé *Actinophor* et breveté en 1886.

Le lanthane est un constituant majeur dans les alliages métalliques tels que le mischmétal, cet alliage est employé dans les pierres de briquet, dans ce cas on utilise Le lanthane impur. Ces propriétés physiques et chimiques permettent aussi son utilisation dans une variété d'autres produits tels que les piles à combustible à hydrogène. Il a également des applications importantes dans l'optique, Par conséquent, dans la fabrication d'un verre optique particulier ayant une caractéristique de réfraction particulière, d'où un indice de réfraction élevé, Ceux-ci sont utilisés pour construire des lentilles et des appareils photos coûteux,

Dans l'industrie, les halogénures de lanthanides interviennent dans la production commerciale de certains métaux de terres rares. Les isotopes radioactifs de ce métal ont été testés pour le traitement du cancer. En agriculture, Les composés de lanthane se sont avérés être d'excellents engrais et sont largement utilisés [6-10]

2.3. La toxicité du lanthane

Le lanthane s'accumule dans le corps humain à travers des particules dans l'atmosphère. C'est-à-dire par l'inhalation de poussière et la chaîne alimentaire [11].

Cependant, il existe actuellement peu de données sur la toxicité des lanthanes dans la littérature. La dose de sécurité (*Security Dose*) du lanthane est comprise entre 0,1 et 2 mg/Kg [4]. Comme d'autres éléments de terres rares, l'impact sanitaire et environnemental du lanthane est encore relativement méconnu. Cependant, la recherche a mis en évidence de nombreuses implications. [12].

Une étude HNTLA (Hiskey-Nebraska Test of Learning Aptitude) sur les capacités d'apprentissage et les systèmes cognitifs des enfants âgés de 6 à 9 ans a montré que les enfants vivant dans des zones contenant de grandes quantités de lanthane ayant un degré d'intelligence bien évidemment inférieur à celui des habitants des autres régions non polluées par ce métal [13].

2.4. Effets sur la santé

En raison de leur quantité faible, on trouve peu de lanthane dans la nature. Il est généralement tendance à s'accumuler dans le foie lorsqu'elles sont absorbées. Le lanthane est particulièrement dangereux au travail car la respiration des vapeurs de lanthane peut provoquer une embolie pulmonaire, en particulier en cas d'exposition à long terme [12].

2.5. Impact sur l'environnement

Généralement, le processus d'extraction et de raffinage des terres rares et lanthane est extrêmement toxique et a des incidences directes sur la santé humaine et l'environnement, en particulier par l'industrie productrice d'essence. Lorsque le lanthane s'accumule dans l'environnement et dans l'eau, sa concentration chez l'homme augmente, aussi que chez les animaux. En milieu aquatique, les lanthanes endommagent les membranes cellulaires de Daphnies. Ce dernier est très important et sert d'aliment pour les poissons, qui influe de manière négative sur la reproduction et sur le fonctionnement du système nerveux [4].

Chapitre 2 : Membrane liquide émulsionnée (MLE)

1. Introduction

La technologie de séparation membranaire est devenue une véritable technologie depuis quelques années. Les principaux avantages de cette technologie est le fait que cela utilise que peu de produits chimiques, avec moins d'énergie ce qui rend le processus facile et bien arrangée.

La séparation par membrane liquide développée vers la fin des années 60 est constituée d'une phase organique non miscible à l'eau, séparant deux milieux aqueux et permettant la diffusion d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase d'alimentation vers la phase réceptrice [13,14]. Il existe trois types de membranes liquides : les membranes liquides épaisses, les membranes liquides supportées ou immobilisées et les membranes liquides émulsionnées. Ce dernier type fait l'objet de notre étude.

2. Théorie et principe de l'extraction par Membrane Liquide

Emulsionnée :

2.1.Généralités :

La technologie d'extraction par membrane émulsionnée (MLE) suscite un grand intérêt depuis sa découverte par **Norman Li** en 1968 [15,16]. Il a été industrialisé pour la première fois en 1986 dont le but d'éliminer des traces de zinc des eaux usées de l'usine de textile à l'Autriche

Depuis lors, un certain nombre d'applications dans le domaine de la lutte contre la pollution de l'eau ont été née. Au cours des deux dernières décennies, cette méthode a attiré l'attention par rapport aux d'autres méthode conventionnelle (Précipitation, extraction par solvant, échangeionique, adsorption et la récupération électrochimique) et couvre de nombreuses études dans différents domaines tels que [17-20] :

- L'hydrométallurgie, extraction des produits médicaux tels que la pénicilline.
- Traitement des effluents gazeux ou liquide.
- Récupération des catalyseurs après réaction chimique
- Traitements des eaux usées industrielles contenant un contaminant toxiques tels que les composés phénolés et les métaux lourds.

2.2. Avantages des membranes liquides émulsionnées :

Contrairement aux d'autres procédés de séparation classique, la technique de MLE a plusieurs caractéristiques attrayantes en raison de ces avantages potentiels tels que [21]:

- Une très grande vitesse de transfert à cause de grande surface de contact ($3000 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ pour les membranes liquide émulsionnée contre $100\text{-}200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ pour les membranes liquide supportés.
- L'extraction et l'épuration (la déséxtraction) se font, en seul étape ce qui réduit le volume d'équipement.
- Possibilité de la réutilisation de la membrane après sa récupération
- Extraction de diverses substances même à très faible concentration.
- La sélectivité dans la séparation pour un mélange et particulièrement lorsqu'on utilise des extractants dans la phase membrane
- Régénération de la phase organique par après la rupture cde l'émulsion
- Consommation d'énergie relativement faible et une conduction du procédé facile et bien arrangée

Par contre, un problème majeur rencontré avec l'extraction par MLE est l'instabilité des émulsions principalement affectées par deux phénomènes le gonflement et la rupture de l'émulsion [22].

2.3. Composition de la membrane liquide émulsionnée :

Le processus de membrane d'émulsion (MLE) se compose de trois phases important à savoir [19] :

- i) **Phase interne** : ou phase de piégeage de soluté : permet de convertir le soluté en un composé insoluble dans la membrane et incapable de diffuser dans le sens inverse. Elle dépend de la nature de l'espèce à extraire.
- ii) **La phase externe (phase de source ou d'alimentation)**: Une solution aqueuse qui est la source des ions métalliques à extraire
- iii) **Phase organique** : il s'agit d'une barrière qui sépare les gouttelettes internes de l'émulsion de la phase externe

2.4. Formulation de la membrane liquide émulsionnée :

La composition et la préparation de l'émulsion est une étape très importante dans la stabilité de cette dernière et par conséquent sur l'efficacité de l'extraction des solutés ciblés. Elle est généralement composée de quatre constituants : le tensioactif, le diluant, le transporteur et l'agent de stripping

2.4.1. Le tensioactif :

a) Définition

Tensioactif nommé aussi agent de surface est une substance modifiant la tension superficielle entre deux surfaces. Il s'agit d'une molécule amphiphile c'est-à-dire un côté polaire ou hydrophile présente une affinité pour l'eau et l'autre côté apolaire ou hydrophobe, ayant une affinité pour les graisses, comme illustré sur la figure 3. Cette propriété leur permet également de solubiliser deux phases non miscibles [23].

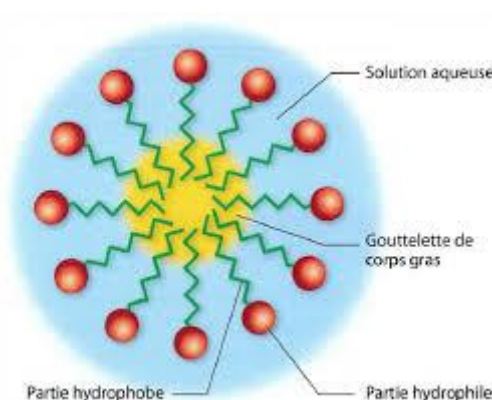


Figure 3: Schéma de la structure d'un tensioactif.

b) Types de tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés en fonction de la charge portée sur le groupe hydrophile. Nous distinguons quatre classes de tensioactifs à savoir anionique, cationique, amphotère et non-ionique

Tensioactifs anioniques :

Du fait de leur coût de fabrication relativement bas et de leur utilisation dans pratiquement tous les types de détergents, Tensioactifs anioniques sont les plus utilisés dans les applications industrielles, comprennent un groupement ionique chargé négativement (carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate).

Tensioactifs cationiques :

Comprennent un groupement ionique chargé positivement. Les plus courants sont les sels d'ammoniums quaternaires. Ils sont généralement caractérisés par la stabilité aux variations de pH et ont la capacité de tuer les micro-organismes ou au moins de retarder leur croissance.

Tensioactifs amphotères :

Comportent deux groupements à la fois l'un anionique et l'autre cationique à cause de leurs propriétés de supporter des charges positives et négatives. Les tensioactifs amphotères ont

généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Exemple : (bétaïnes et sulfobétaïnes).

Tensioactifs non-ioniques :

Les tensioactifs non ioniques ont pris plus d'importance durant les trois dernières décennies, jusqu'aujourd'hui. Ils représentent plus de 35 % de la production mondiale. Leur partie hydrophile est constituée par des groupements fonctionnels non chargés. Les groupements hydrophiles les plus courants sont le groupement hydroxyle (ROH), le groupement éther (R-OR') et ester (R-CO-O-R'). Les tensioactifs non ioniques constituent la classe la plus récente des agents tensioactifs [24].

Ces tensioactifs présentent plusieurs avantages tels que:

- Une faible sensibilité à la présence d'électrolytes,
- Une faible sensibilité au pH,
- Biodégradabilité,
- Une plus grande souplesse dans la structure moléculaire,
- De bonnes propriétés toxicologiques,
- Un bon rapport coût/efficacité,
- Une large variété des produits disponibles

c) Choix des tensioactifs

En 1949, Griffin introduit une nouvelle méthode empirique à pour but de définir la nature du tensioactif hydrophile ou hydrophobe [22]. Le concept de BLH (Balance Lipophile Hydrophile) qui caractérise les agents tensioactifs est donc un moyen simple de sélectionner un tensioactif en fonction de ses propriétés macroscopiques pour un procédé industriel donné. L'hydrophilie d'une molécule amphiphile est établie sur une échelle de valeur allant de 0 à 20. Le BLH peut être calculé empiriquement selon l'équation suivante :

$$BLH = 7 + \Sigma (\text{valeurs des groupements hydrophiles}) - \Sigma (\text{valeurs des groupements lipophiles})$$

- La valeur (0) caractérise un produit totalement hydrophobe.
- La valeur (20) caractérise un produit totalement hydrophile.

La valeur de BLH nous permet de prévoir l'apparence et l'application d'une solution micellaire de tensioactif

Tableau 3: Application des tensioactifs selon le BLH [24]

<i>BLH</i>	1-4	3-6	6-8	8-10	10-13	13-20
Apparence de la solution aqueuse	Non dispersable	Peu dispersable	Dispersion après agitation	Dispersion stable	De translucide à claire	Claire
<i>BLH</i>	3-6	7-9	8-14	9-13	10-13	12-17
Application	Emulsifiant (eau/huile)	Agent mouillage	Emulsifiant (huile/eau)	Détergent	Solubilisant	Dispersant

d) Application :

Durant ces dernières années, le marché mondial des tensioactifs connaît une augmentation considérable de ces produits. Les propriétés caractéristiques fournies par les tensioactifs permettant leur application dans différents domaines tels que : l'alimentaire, la métallurgie, la pharmacie, la médecine, les cosmétiques et l'industrie minière.

2.4.2. Le diluant :

Le diluant est considéré comme étant le principal constituant d'un solvant d'extraction industriel (60 à 95%) [25]. Il s'agit d'un composé qui permet de solubiliser l'extractant et améliorer certaines de ces propriétés physico-chimiques: masse volumique, viscosité. Le choix d'un diluant efficace doit répondre aux certaines exigences environnementales et économiques et doit obéir aux critères suivants :

- ✓ Insoluble dans la phase d'alimentation et la phase interne.
- ✓ Avoir une faible tension superficielle
- ✓ Prix raisonnable et disponible
- ✓ Produit non toxique
- ✓ Avoir une faible volatilité pour éviter son perte

Les diluants aliphatiques sont le plus couramment utilisés pour une extraction parce qu'ils sont moins toxiques par rapport aux diluants aromatiques

2.4.3. Le transporteur :

Sélectionner un extractant approprié est une étape importante dans un procédé de MLE. L'extractant est un composé qui a l'aptitude à former avec le soluté métallique de la phase aqueuse un composé organométallique soluble dans la phase organique. Un bon extractant doit vérifier les critères suivants [26] :

- ✓ Doit être sélectif pour les solutés séparés
- ✓ Doit être insoluble dans la phase aqueuse
- ✓ Doit être non toxique et non corrosif
- ✓ Une stabilité thermique et physico-chimique
- ✓ Un fort pouvoir d'extraction

Selon leurs comportements chimiques, On distingue trois catégories de transporteurs : acides, basiques et solvatants :

- **Extractants Acides:** l'extraction se produit par un mécanisme échange de cation entre l'acide organique et le soluté à extraire de la phase aqueuse. Cette catégorie comprend par exemple les acides organophosphoniques (DEHPA, D2EHPA, DBP), les acides organophosphoniques (PC88A, Ionquest 801) et les acides organophosphiniques (Cyanex272, DTPA).
- **Extractants basiques :** Les transporteurs de cette catégorie inclus : (Primene JMT), les amines secondaires (Amberlite LA-2), les amines tertiaires (TOA, TNOA, Alamine 336) et les sels d'alcyllammonium quaternaire (Aliquat 336).
- **Extractantsolvatant :**

Exemples : Les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphoryles tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO) et les esters phosphoreux (TBP).

2.4.4. Phase interne

Suivant la nature de métal à extraire, la phase interne ou également nommée la phase de piégeage, peut être un acide ou une base, ou sel dont le but est de réagir avec le soluté dans les gouttelettes de la phase interne par une réaction chimique afin de convertir le soluté en un composé insoluble dans la membrane et incapable de diffuser dans le sens inverse.

2.5. Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée:

Le processus d'extraction avec MLE est effectué en suivant les étapes ci-dessous (Voir figure 4)

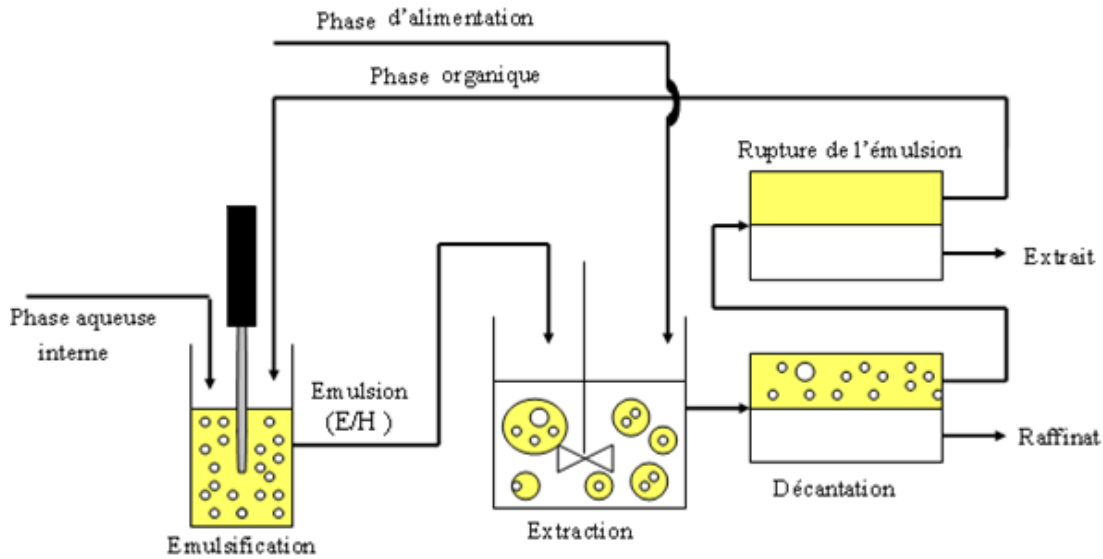


Figure 4: Etapes de procédé d'extraction par membrane liquide émulsionnée [27]

- ✚ **Formation de l'émulsion E/H (Eau/Huile) :(préparation de l'émulsion primaire) :**
La phase interne est mise en contact avec la phase organique membranaire (contenant un extractant dissous dans un diluant avec un tensioactif) sous une forte agitation
- ✚ **Extraction (formation de l'émulsion secondaire) :** l'émulsion ainsi formée E/H est dispersée sous forme de petits globules (0,1 à 2 mm de diamètre) dans une phase aqueuse externe (phase d'alimentation) contenant le ou les solutés à extraire. Ce dernier va diffuser à travers une barrière sélective qui est la membrane pour le transférer vers la phase interne.
- ✚ **Séparation de la phase externe de l'émulsion :** Par une simple décantation ; l'émulsion est séparée l'émulsion riche en soluté de la phase externe, appauvrie en soluté.
- ✚ **Désémulsification :** c'est la dernière étape, qui consiste à récupérer le soluté piégé dans la phase interne et la phase membranaire qui peut être recyclée pour d'autres utilisations.

Chapitre 3 : Modélisation par plan d'expérience : plan de Taguchi

1. Historique des plans d'expériences :

Un plan d'expérience est une technique introduite par Ronald Fisher en Angleterre au début des années 1920 dans le cadre de recherches agronomiques pour étudier l'effet des variables comme la quantité de pluie, d'eau, de rayons solaires, etc. nécessaires pour produire de bonnes récoltes [28].

Les plans d'expériences peuvent être considérés comme des techniques d'optimisation des processus qui possèdent des entrées contrôlables et des sorties mesurables. Ces plans sont utilisés aussi bien dans les scénarios de production que de conception.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt, y , et des variables, x_i . Il faut penser aux plans d'expériences si l'on s'intéresse à une fonction du type : $(y \text{ en fonction de } x_i)$. Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des grandeurs étudiées [29].

2. Notions de base

L'expression « plan d'expériences » contient deux notions :

- La notion de « plan »,
- La notion d'« expériences ».

3. Définition des plans d'expériences :

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt (réponse) et des variables (facteur).

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse. Il existe de nombreux plans d'expériences adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur. Nous aborderons le cas du plan de Taguchi uniquement [30].

4. L'intérêt des plans d'expériences :

L'avantage majeur des plans d'expérience résulte dans le fait qu'ils permettent d'optimiser le nombre d'expérimentations et par suite le temps et le coût de réalisation des essais, en déterminant au préalable les objectifs, facteurs ou combinaisons de facteurs influents sur la réponse du système à étudier [31]. ». L'utilisation de cet outil demande une connaissance préalable de son principe et de son mode de fonctionnement. Pour cela et avant d'entamer la procédure expérimentale. Un plan d'expériences permet de connaître le comportement d'un système, c'est-à-dire de :

- Connaître les facteurs qui ont le plus grand impact sur les résultats (sur la conformité d'un produit),
- Mettre en évidence les éventuelles interactions entre facteurs .

5. Matrice de Box-Behnken :

En 1960, Box et Behnken ont introduit différents types de conceptions expérimentales de modèles qui permettent d'établir des modèles du second degré. Il s'agit d'une matrice dans laquelle les facteurs n'occupent que trois niveaux -1, 0, +1 et ont également la caractéristique de continuité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués [32].

6. Plans de Box-Behnken :

Un plan dit de Box-Behnken (Box et Behnken, 1960 ; et aussi Box et Draper, 1984). Ces plans ne bénéficient pas de générateurs de plan simple (ils sont établis en combinant des plans factoriels à deux niveaux avec des plans incomplets de blocs), Ces plans ont toutefois l'avantage d'être économiques et donc particulièrement utiles lorsque les essais expérimentaux à réaliser sont coûteux [33].

6.1. Construction des plans de Box-Behnken :

Le plan classique le plus connu des plans de Box-Behnken est celui qui permet d'étudier trois facteurs : il possède 15 essais (12 arêtes et 3 points au centre) [32].

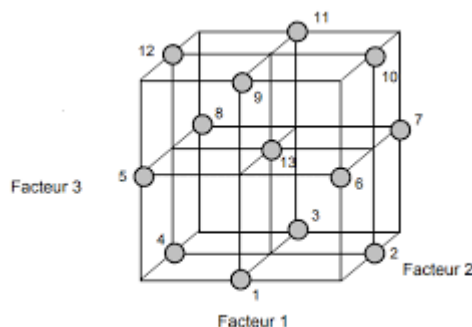


Figure 5 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

6.2. Propriétés des plans de Box-Behnken :

Les plans de Box-Behnken présentent les propriétés suivantes [34]:

- Ils possèdent la propriété de séquentialité ;
- Ils peuvent respecter le critère de presque orthogonalité, si on met 4 points au centre pour le plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour le plan à 4 facteurs ;
- Les plans du Box-Behnken pour 4 et 7 facteurs sont isovariants et les autres sont presque isovariants ;
- Les plans d'expériences de Box-Behnken sauf pour $m = 3$ et $m = 11$ peuvent être partitionnés en blocs orthogonaux.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales ;

7. Généralité sur la méthode de Taguchi:

7.1. Historique de la méthode de Taguchi

La méthode Taguchi a été inventée par Genichi Taguchi (1924-2012), ingénieur et statisticien japonais. Dans les années 1950, il s'est attelé à développer une méthode en vue d'utiliser la statistique comme outil pour améliorer la qualité des produits manufacturés. Genichi Taguchi a su démocratiser et rendre les plans d'expériences utilisables pour des techniciens.

Cette méthode permet de minimiser les variations autour de la valeur de consigne. L'objectif est d'obtenir des produits, processus et systèmes aussi robustes et insensibles aux perturbations externes que possible. La méthode Taguchi est appliquée dans le cadre de l'amélioration de la qualité [mémoire [35]].

La naissance de la méthode date d'après la seconde guerre mondiale. En effet, les forces alliées ont constaté que la qualité du système téléphonique japonais était extrêmement pauvre c'est-à-dire de très mauvaise qualité et inadaptée à la communication à long terme. Il a observé que beaucoup de temps et d'argent ont été consacrés à l'expérimentation et aux tests

d'ingénierie. Ceci a amené Taguchi à commencer à développer de nouvelles méthodes pour optimiser les processus d'expérimentation. Il a estimé que la meilleure façon d'améliorer la qualité était de la concevoir et de la construire dans le produit. Pour lui : **«Le coût est plus important que la qualité mais la qualité est le meilleur moyen de réduire les coûts »**[36].

7. 2. Intérêt d'un plan Taguchi

La méthode Taguchi présente plusieurs intérêts [37] :

- simple à mettre en œuvre
- Il conduit aux solutions techniques les plus économiques.
- Il requiert un faible nombre d'essais,
- Il donne le facteur le plus important dans un processus industriel et en même temps il donne là où il est important (c'est-à-dire dans quelle niveau il est efficace), à l'échelle industrielle ils utilisent des tonnages, ils peuvent optimiser la quantité à mettre. Et aussi il donne le pourcentage de contribution du paramètres donc il nous a donné le choix de trouver la meilleure combinaison de facteurs en regardant ces pourcentage de contribution avec l'ANOM de signal sur bruit.
- Il favorise l'analyse graphique et évite l'analyse complexée des résultats.
- réduction du temps et du coût des expériences.
- Il réduit des coûts de garantie et de service du produit en adressant eux avec la fonction de perte.

La méthode de conception de Taguchi a un large éventail d'utilisations. En général, la conception des tableaux orthogonaux expérimentaux est applicable lorsqu'il existe de nombreux éléments de conception. Les tables orthogonales de Taguchi pour la conception d'expériences, l'analyse signal sur bruit et l'analyse des coûts basée sur la fonction de perte ont rendu son approche de plus en plus populaire auprès des ingénieurs en exercice [35].

7.3. Définitions des notions de bases:

 **Réponse :**

La réponse Y (variable de sortie) correspond à un paramètre de sortie du système étudié. Une réponse doit être représentative, quantifiable et la moins dispersée possible pour des variables d'entrées maîtrisées et constantes. Sachant qu'à chaque point du domaine d'étude correspond une solution. L'ensemble de ces dernières, forme l'espace de réponse. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en faisant varier les facteurs [38].

Facteur :

La différence fondamentale entre la notion de variable et celle de facteur vient donc dans le fait que tout facteur doit pouvoir être modifié sans difficulté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser une expérience est appelée niveau [39]. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le **domaine** du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

-  **Erreur :** Variation de la réponse causée par des facteurs autres que les facteurs contrôlables inclus dans l'expérience.
-  **Valeur cible :** Une valeur qu'un produit est censée posséder. Le plus souvent, cette valeur est différente de ce qu'une seule unité présente réellement.
-  **Tableaux orthogonaux :** Un ensemble de tableaux servant à déterminer le plus petit nombre d'expériences et leurs conditions. «Orthogonal» signifie équilibré
-  **Robustesse :** Décrit une condition dans laquelle un produit ou un processus est moins influencé par la variation de facteurs individuels. Devenir robuste, c'est devenir moins sensible aux variations.
-  **Rapport S / N (signal sur bruit) :** Rapport entre la puissance d'un signal et la puissance du bruit. Un rapport S / N élevé signifie qu'il existe une sensibilité élevée avec la moindre erreur de mesure. Dans l'analyse de Taguchi utilisant des rapports S / N, une valeur plus élevée est toujours souhaitable, quelle que soit la caractéristique de qualité.
-  **ANOVA (Analyse de variance) :** Une analyse de variance est un tableau d'information qui affiche les contributions de chaque facteur.
-  **Signal :** Variation d'une grandeur physique de nature quelconque et grâce à laquelle, dans une installation, un élément en influence un autre.
-  **Bruit :** Tout ce qui perturbe l'atteinte d'une réponse mais qui n'est pas un facteur essentiel. Ensemble de perturbations de toute nature et de toute origine venant se superposer à un signal utile.
-  **Nombre d'essai :** Le nombre d'essais augmente de façon exponentielle lorsque les facteurs ont même niveaux ($N=nk$), avec n =le niveau et k =le facteur.

 **Interaction** : C'est une combinaison faite entre deux paramètres au moins et qui pourraient influencer la réponse que l'on cherche. Deux facteurs interagissent si l'influence de l'un sur la fonction de réponse dépend de la valeur de l'autre

 **Domaine expérimental** :

Il présente l'espace dans lequel avoir la possibilité de varier les facteurs. Les résultats expérimentaux tirés ne seront valables que dans ce domaine

 **Matrice d'expérience** :

Une matrice d'expérience est une fonction mathématique qui représente la totalité des expériences à réaliser. Elle est toujours écrite sous forme codée. Elle est constituée de N lignes correspondants au nombre d'expériences et K colonnes correspondantes au nombre de variables.

7.4. Plan d'expérimentation :

Le plan d'expérimentation doit faire l'objet d'une analyse minutieuse pour voir si toutes les expériences sont réalisables et si elles ne présentent aucun risque. Un plan d'expérimentation correspond à la « traduction » de la matrice d'expérience en une matrice directement utilisable par l'expérimentateur, car les variables seront exprimées en variables naturelles [40].

7.5. Méthodologie expérimentale :

Le chemin à respecter est le suivant :

- Définition de l'objectif.
- Choix des réponses expérimentales.
- Choix des facteurs et du domaine expérimental d'intérêt.
- Etablir la stratégie expérimentale.
- Construction de la matrice d'expériences.
- Construction du plan d'expérimentation
- Expérimentation.
- Calcul des estimations des informations recherchées.
- Interprétation des résultats.

7.6. Méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi a été largement utilisée dans l'analyse des systèmes d'ingénieries et se compose d'un plan d'expériences avec l'objectif d'acquérir des données d'une manière contrôlée, afin d'obtenir des informations sur le comportement d'un processus donné

L'objectif du paramètre de conception est d'optimiser les valeurs et les paramètres d'un procédé pour améliorer les caractéristiques et les performances optimales de ces valeurs. En Outre, il est probable que les valeurs des paramètres du procédé optimales obtenues à partir du modèle de paramètres ne sont pas sensibles aux variations des conditions d'environnement et d'autres facteurs de bruit. Par conséquent, la conception des paramètres est l'étape clé dans la méthode Taguchi pour atteindre la haute qualité sans augmenter les coûts. Taguchi est une méthode de conception robuste et un outil de haute qualité, puissant pour les plans d'expériences. Elle envisage trois étapes dans un processus et le développement de produits: Conception des systèmes, la conception des paramètres et la conception de la tolérance. Dans La conception du système, l'ingénieur utilise des principes scientifiques et des techniques pour déterminer la configuration fondamentale. Dans l'étape de conception des paramètres, des valeurs spécifiques pour les paramètres du système sont déterminées. La conception de la tolérance est utilisée pour déterminer les meilleures tolérances des paramètres [28].

Les procédures de conception expérimentales traditionnelles sont trop compliquées et pas facile à utiliser. Lorsque le nombre de paramètres de processus augmente, un grand nombre de travaux expérimentaux doivent être effectués. Pour résoudre cette tâche, la méthode Taguchi utilise une conception spéciale de tableaux orthogonaux pour étudier l'espace des paramètres ensemble avec un petit nombre d'expériences seulement. Une fonction est alors définie pour calculer l'écart entre la valeur expérimentale et de la valeur souhaitée.

7.7. Les différentes étapes de la méthodologie de Taguchi :

d'après Barrado et al.[35]: Il y a sept étapes qui sont :

Etape 1 : Sélection des paramètres de sortie (réponse mesurée) ou cibles.

A cette étape, la sortie ou les réponses sont sélectionnés.

Etape 2 : Identification des paramètres d'entrée (Facteurs) et de leurs niveaux.

Les niveaux de fonctionnement respectifs ainsi que les paramètres d'entrée sont sélectionnés.

Etape 3 : Détermination du tableau orthogonal approprié (OA).

Après le choix des paramètres d'entrée, des réponses et des niveaux de fonctionnement de des paramètres d'entrée, le tableau est sélectionné.

Etape 4 : Affectation des facteurs et des interactions aux colonnes du tableau.

Une fois le tableau sélectionné, on affecte à ces colonnes les facteurs et les interactions.

Étape 5 : Réalisation des expériences.

Etape 6 : Analyse statistique et rapport signal sur bruit et détermination du réglage optimal des niveaux de facteurs. Après avoir effectué les expériences selon la matrice choisie, il faut

choisir le signal-to-noise (le ratio signal/bruit) souhaité en fonction de la réponse que l'on veut obtenir (plus petit, plus grand et le nominal). Le S / N ratio est une fonction logarithmique qui peut également être définie comme un inverse de la variance. C'est dans l'optimisation de la conception du processus ou du produit et dans la minimisation de la variabilité que nous l'utilisons. Si nous maximisons le rapport signal sur bruit, nous réduisons la variabilité du processus contre les effets indésirables des facteurs de bruit.

Etape 7 : Réalisation d'une expérience de confirmation (si nécessaire).

7.8. Les tables de Taguchi

Un plan de Taguchi est un plan d'expériences qui vous permet de choisir un produit ou un procédé qui fonctionne de manière plus cohérente dans son environnement d'exploitation. Les plans de Taguchi partent du principe que les facteurs à l'origine de la variabilité ne peuvent pas tous être contrôlés. Ces facteurs incontrôlables sont appelés facteurs de bruit. Les plans de Taguchi essaient d'identifier les facteurs contrôlables (facteurs de contrôle) qui minimisent l'effet des facteurs de bruit. Pendant l'expérimentation, vous manipulez les facteurs de bruit de manière à imposer une variabilité, puis vous déterminez les paramètres de facteurs de contrôle optimaux qui rendent le procédé ou le produit plus robuste ou plus résistant face à la variation provoquée par les facteurs de bruit. Un procédé conçu dans cette optique produira des résultats plus cohérents. Un produit conçu dans cette optique aura des performances plus cohérentes, quel que soit l'environnement dans lequel il sera utilisé.

Les plans de Taguchi utilisent des répertoires orthogonaux, qui évaluent les effets des facteurs sur la moyenne et sur la variation de la réponse. Avec un répertoire orthogonal, le plan est équilibré de telle sorte que les niveaux de facteurs sont

également pondérés. Ainsi, chaque facteur peut être évalué indépendamment de tous les autres et l'effet d'un facteur n'influence pas l'estimation d'un autre facteur. Cela peut réduire la durée et le coût de l'expérience en cas d'utilisation de plans fractionnés.

Vous pouvez également ajouter un facteur de signal au plan de Taguchi, afin de créer une expérience à réponse dynamique. Une expérience à réponse dynamique vise à améliorer la relation fonctionnelle entre un signal et une réponse de sortie [28].

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
3	1	1	1	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
4	1	2	2	2	1	1	1	2	2	2	3	3	3
5	1	2	2	2	2	2	2	3	3	3	1	1	1
6	1	2	2	2	3	3	3	1	1	1	2	2	2
7	1	3	3	3	1	1	1	3	3	3	2	2	2
8	1	3	3	3	2	2	2	1	1	1	3	3	3
9	1	3	3	3	3	3	3	2	2	2	1	1	1
10	2	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
11	2	1	2	3	2	3	1	2	3	1	2	3	1
12	2	1	2	3	3	1	2	3	1	2	3	1	2
13	2	2	3	1	1	2	3	2	3	1	3	1	2
14	2	2	3	1	2	3	1	3	1	2	1	2	3
15	2	2	3	1	3	1	2	1	2	3	2	3	1
16	2	3	1	2	1	2	3	3	1	2	2	3	1
17	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3	3	1	2
18	2	3	1	2	3	1	2	2	3	1	1	2	3
19	3	1	3	2	1	3	2	1	3	2	1	3	2
20	3	1	3	2	2	1	3	2	1	3	2	1	3
21	3	1	3	2	3	2	1	3	2	1	3	2	1
22	3	2	1	3	1	3	2	2	1	3	3	2	1
23	3	2	1	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2
24	3	2	1	3	3	2	1	1	3	2	2	1	3
25	3	3	2	1	1	3	2	3	2	1	2	1	3
26	3	3	2	1	2	1	3	1	3	2	3	2	1
27	3	3	2	1	3	2	1	2	1	3	1	3	2
	a	b	a b	a b ²	c	a c	a c ²	b c	a b c	a b ² c ²	b c ²	a b ² c	a b c ²

Le nombre de tableaux orthogonaux est de 18, ce qui peut répondre à de nombreuses questions et problèmes Industrie du contrôle de la qualité [12]. Ils peuvent être divisés en 3 groupes :

- Interactions impossibles $L_{12}(2^{11})$ et $L_{36}(2^{11} \times 3^{12})$,
- Interactions limitées $L_{18}(2^1 \times 3^7)$, $L_{32}(2^1 \times 4^9)$, $L_{50}(2^1 \times 5^{11})$
- Interactions possibles $L_4(2^3)$. $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$. $L_{32}(2^{31})$, $L_{64}(2^{63})$, $L_9(3^4)$. $L_{27}(3^{13})$, $L_{81}(3^{40})$, $L_{36}(2^3 \times 3^{13})$, $L_{54}(2^1 \times 3^{25})$, $L_{16}(4^5)$. $L_{64}(4^{21})$, $L_{25}(5^6)$.

7.9.Optimisation par la méthode de Taguchi

Dans l'analyse des résultats selon la méthode de Taguchi, on cherche à identifier les facteurs qui contribuent à la réduction de la variation dans la réponse. La variation peut être analysée en observant les effets sur la réponse moyenne ou dans la dispersion. Pour mesurer les effets dans la variation, Taguchi a développé une transformation des données, désignée par la relation Signal/Bruit (S/N), qui représentera mesure de la variation existante.

Dans la méthode Taguchi, le terme «signal» représente la valeur souhaitable et le «bruit» représente la valeur indésirable. L'objectif de l'utilisation des S/N ratio est de mesurer les performances pour développer des produits et des processus insensibles aux facteurs de bruit. Le rapport S/N indique le degré de la performance prévisible d'un produit ou d'un procédé, en présence de facteurs de bruit.

Selon le critère de performance de la réponse, le ratio signal/bruit (S/N) prend les formes suivantes :

- a) **L'optimum est une valeur minimale:** la valeur cible est égale à zéro (plus petit c'est meilleur), la caractéristique de performance Y a une distribution non négative et la fonction de perte augmente avec (y). Soient $y_{1j}, y_{2j}, \dots, y_{Nj}$ les résultats expérimentaux obtenus au point j, Taguchi recommande d'utiliser la fonction représentée par la relation :

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i^2 \right) \quad (1)$$

- b) **L'optimum est une valeur maximale :** la valeur cible est égale à l'infini (plus grand c'est meilleur), on vise la maximisation de la caractéristique de performance

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{Y_i^2} \right) \quad (2)$$

- c) **L'optimum est une valeur ciblé:** la valeur cible est égale à une valeur nominale m_0 (nominal c'est meilleur), la fonction de perte augmente quand (Y) s'éloigne de la valeur nominale m_0 , Taguchi recommande d'utiliser la fonction représentée par la relation

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{\bar{Y}_j^2}{S_i^2} \right) \quad (3)$$

Avec :

$$S^2 = \sum \frac{(y_{ij} - \bar{Y}_j)^2}{N_j - 1} \text{ et } \bar{Y}_j = \sum \frac{Y_{ij}}{N_j} \quad (4)$$

7.10. Analyse de variance ou ANOVA

Au coeur du problème de la vérification d'hypothèses statistiques se trouve le fait qu'il est toujours possible d'attribuer à des variations aléatoires une partie des différences observées entre les moyennes des échantillons. Dans une expérience, toutes les sources incontrôlables de variabilité qui affectent la mesure constituent ce qu'il est convenu d'appeler l'erreur expérimentale l'une des sources les plus importantes de variabilité incontrôlable provient des différences individuelles. Une autre source d'erreur provient de l'erreur de mesure, une mauvaise lecture de l'instrument, une erreur de transcription, un arrondissement, etc. D'autre part, une situation expérimentale n'est jamais parfaitement identique d'un moment à l'autre, puisque le sujet perçoit les deux événements comme étant successifs (mémoire). Il est impossible de créer des situations expérimentales exactement identiques. De plus, ces sources d'erreurs ne sont pas systématiques, elles sont aléatoires et indépendantes des effets du traitement.

L'analyse de la variance (ANOVA) a pour objectif d'étudier l'influence d'un ou plusieurs facteurs sur une variable quantitative. Nous nous intéresserons ici au cas où les niveaux, ou modalités, des facteurs sont fixés par l'expérimentateur. On parle alors de modèle fixe ; C'est la comparaison de moyennes pour plusieurs groupes (> 2). Il s'agit de comparer la variance intergroupe (entre les différents groupes : écart des moyennes des groupes à la moyenne totale) à la variance intragroupe (somme des fluctuations dans chaque groupe).

S'il n'y a pas de différence entre les groupes, ces deux variances sont à peu près égales. Sinon, la variance intergroupe est nécessairement la plus grande.

L'ANOVA se résume à une comparaison multiple de moyennes de différents échantillons constitués par les différentes modalités des facteurs. Les conditions d'application du test paramétrique de comparaison de moyennes s'appliquent donc à nouveau [28].

7.11. Dénomination Des tables

Chaque table peut être identifiée par la forme $Lg(pf)$ avec

g : nombre de lignes

p : nombre de modalités (niveau des facteurs) pour l'ensemble des facteurs

f : nombre de colonnes (nombre de facteurs + interactions)

7.12. Graphes linéaires associés à un modèle

Le graphique linéaire montre les modèles qui peuvent utiliser le tableau. Les sommets représentent les facteurs et les symboles indiquent la fréquence à laquelle leurs niveaux

changent. Plus le cercle est rempli, plus cette fréquence sera élevée, et le aura donc plus intérêt à attribuer à cet sommet un facteur facilement modifiable. Les numéros sur les graphes linéaires sont ceux des colonnes attribuée aux facteurs et interactions. Les arcs, quant à eux, représentent les interactions entre deux facteurs ; les interactions d'ordre supérieur à 2 ne sont pas prises en compte [30].

7.13. Avantages et limites de la méthode de Taguchi [32] :

La méthode de Taguchi présente les avantages suivants :

- amélioration immédiate de la qualité par la conception et le processus développement.
- mesure de la qualité en termes d'écart par rapport à la cible (fonction de perte).
- résolution de problèmes par approche d'équipe et brainstorming.
- cohérence dans la conception et l'analyse expérimentale.
- réduction du temps et du coût des expériences.
- conception de la robustesse dans le produit / processus.
- réduction de la variation sans éliminer ses causes.
- réduction des coûts de garantie et de service du produit en adressant eux avec la fonction de perte.

La méthodologie de conception de Taguchi, a une vaste gamme d'applications. En général, un plan expérimental utilisant des OA (tableaux orthogonaux) peut être appliqué là où il y a un grand nombre de facteurs de conception. Les OA de Taguchi pour la conception d'expériences, l'analyse signal / bruit et l'analyse des coûts basée sur la fonction de perte ont rendu son approche de plus en plus populaire parmi les ingénieurs en exercice.

➤ Comme toute méthode, la méthode de Taguchi possède des limites. Les résultats obtenus sont seulement relatif. De nombreux statisticiens ont critiqué la méthode de **Taguchi**, surtout sur les plans d'expériences orthogonaux (matrices orthogonales). Il est impossible d'indiquer exactement quel paramètre a l'effet le plus élevé sur la performance ou la réponse. Le problème se pose également dans la trop grande simplification apporté aux expériences, ce qui oblige certains utilisateurs non avertis à modifier leur problème en fonction d'un plan cité. Les plans proposés ne sont pas toujours optimaux (résolution faible).

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Introduction

Dans cette partie, Nous présentons les procédures expérimentales suivies pour faire l'extraction du lanthane à partir d'une solution aqueuse nitré de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par la technique du MLE. Ainsi que le matériel et les produits chimiques utilisés.

Nous avons fait une étude sur la variation des facteurs influençant l'extraction par MLE pour améliorer le rendement de l'extraction :

- Concentration de la phase d'alimentation
- Concentration de la phase d'épuration
- Concentration du tensioactif
- Concentration de l'extractant

2. Réactifs et produits utilisés

Les réactifs utilisés dans notre étude expérimentale seront mentionnés dans le tableau suivant :

Tableau 5: Récapitulatif des réactifs utilisé

Produits	Formule chimique	Fournisseur
Arsenazo (III)	$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{As}_2\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_{14}\text{S}_2$	Sigma-Aldrich
Span 80	$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6$	Fluka
(Aliquat 336)	$\text{CH}_3\text{N}[(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3]_3\text{Cl}$	Merk
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich
Hexane	C_6H_{14}	Carlo Erba
Acétate d'ammonium	$\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}_2$	Biochem
Acide chlorhydrique	(HCl), 36.5-38 %,	Sigma-Aldrich
Nitrates de lanthane (III) hexahydraté	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck

3. Appareils et instruments analytiques

Une balance analytique électronique type OHAUS a été utilisée pour les pesées. La formation de l'émulsion se fait avec un homogénéiseur de type Vortex à 1800 tours/min. le dosage du lanthane (III) se fait à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible type HACH DR5000, par le fournisseur LANGE, qui enregistre les spectres Visible à température ambiante.

L'agitation a été faite avec un agitateur mécanique à plateforme agitatrice type HAIER. La mesure du pH est assurée par un pH-mètre ADWA Instruments Type AD1030 en utilisant une électrode combinée

4. Préparation des produits

4.1. Préparation d'une solution de lanthane à 175 ppm :

Dans une fiole jaugée de 500 ml, on introduit 0,135 g du lanthane $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (433,02g/mol), on le fait dissoudre par un peu d'eau distillé et compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions à des concentrations inférieures (100 ppm, 25 ppm) sont obtenues par dilution de la solution mère.

4.2. Préparation de la solution d'Arsenazo (III) à 10^{-3} M :

Dans une fiole jaugée de 50 ml, On introduit 0,082 g d'Arsenazo (III) disodique, dissoudre dans un peu d'eau distillée, et ajuster au trait de jauge pour obtenir une solution de concentration $1,0 \cdot 10^{-3}$ M.

4.3. Préparation d'une solution tampon à pH = 3,3 :

Introduire la masse de 38,573 g d'acétate d'ammonium dans un bécher, dissoudre dans 250 mld'eau distillée, On agiter vigoureusement et on ajoute goutte à goutte de l'acide chlorhydrique 5M jusqu'à ce que le pH souhaité soit atteint.

5. Préparation de la membrane liquide émulsionnée

5.1. Préparation de l'émulsion Primaire E/H :

L'émulsion primaire est réalisée en émulsifiant la phase interne avec la phase organique membranaire (contenant l'aliquat336 comme extractant et le Span80 comme tensioactif) dissous dans l'hexane à des concentrations appropriées) a un rapport volumique donné à l'aide d'un vortex pendant 20 minutes à une vitesse d'agitation de 1800 tpm.

5.2 .Procédure d'extraction

La phase émulsionnée résultante est mise en contact avec la solution d'alimentation (comprenant du lanthane), où l'ensemble est agité avec un agitateur à plateforme pendant une durée de 30 min à une vitesse de (220 tr/min).

Lorsque l'étape de l'extraction est terminée on aura une séparation de la solution métallique avec une ampoule à décanter

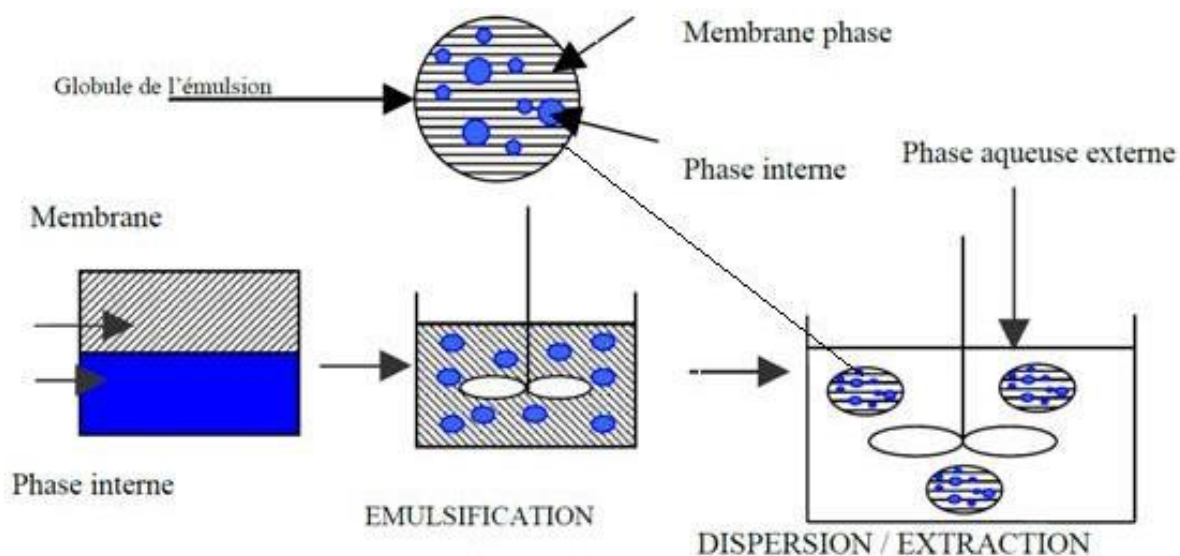


Figure 6: Procédure d'extraction par membrane liquide émulsionnée

5.3. Réponse analytique

La réponse analytique représente le rendement d'extraction des ions (La^{3+}), exprimé en %, et donnée par l'équation:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (5)$$

Où : C_i : concentration initiale du La^{3+} dans la phase d'alimentation

C_f : concentration finale du La^{3+} dans la phase d'alimentation

6. Analyse par UV-visible :

La concentration en ions lanthane (III) dans la phase aqueuse est contrôlée avant et après extraction par spectrophotométrie UV/Vis en utilisant l'Arsenazo (III) comme agent complexant. La mesure de l'absorbance de ces solutions est réalisée dans les conditions opératoires suivantes:

- à l'aide d'une pipette, 2 mL d'une solution tampon (pH = 3,3)
- à l'aide d'une micro-pipette, 100 μ L de solution de lanthane à analyser
- à l'aide d'une micropipette, 100 μ L de la solution d'Arzenazo(III)(10^{-3} M)

Le complexe Arsenazo-lanthane absorbe à 660 nm.

- Avant le commencement du dosage, la ligne de base de l'appareil est corrigée en utilisant l'eau distillée où les solutions de tampon et d'Arzenazo(III) sont mises respectivement dans les cuvettes de référence et de travail.

Le dosage de lanthane(III) par compléxométrie au Visible, a été optimisé antérieurement [these sefrou].

7. Modélisation par les plans de Taguchi des ions de La(III)

La méthode de conception expérimentale de Taguchi a été choisie comme modèle dans l'étude d'optimisation du processus d'extraction de La(III) par la technique de membrane liquide émulsionnée. C'est une méthode statistique qui estime les effets principaux avec un minimum d'essais expérimentaux.

. Les quatre facteurs importants influent considérablement l'extraction du La(III), choisis pour cette étude, sont : la concentration de tensioactif (Span80) **(A)**, la concentration d'hydroxyde de sodium **(B)**, la concentration de l'extractant (Aliquat336) **(C)** et la concentration initiale de La(III) **(D)**, et à trois niveaux (1, 2, 3). La réponse c'est le rendement de l'extraction. Ces quatre facteurs expérimentaux ont été pris en compte dans l'optimisation statistique du processus d'extraction de La(III). Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont représentés dans le tableau suivant :

PARTIE EXPERIMENTALE

Tableau 6: Différents niveaux des paramètres choisis par l'optimisation

Facteurs	(1)	(2)	(3)
[Span80](m /m)	0,25	1	1,75
[NaOH] (M)	0,25	0,5	0,75
[Aliquat336] (m/m)	1	2	3
[La ³⁺] (ppm)	25	100	175

Le tableau 7 représente la matrice d'expérience du plan de Taguchi L9:

Tableau 7: Matrice d'expérience donnée par le plan de taguchi L9

N°Std	N°Exp	A	B	C	D
1	7	1	1	1	1
2	4	1	2	2	2
3	3	1	3	3	3
4	8	2	1	2	3
5	9	2	2	3	1
6	2	2	3	1	2
7	5	3	1	3	2
8	1	3	2	1	3
9	6	3	3	2	1

PARTIE RESULTATS ET DISCUSSIONS

1. Optimisation de dosage du La(III) par complexométrie visible

L'arsenazo(III) est utilisé dans les dosages spectrophotométriques d'ion métallique lanthane(III), le mélange d'une solution d'Arzenazo(III) avec une solution de lanthane(III) donne un complexe(Az(III)-La) dont la structure est dans la figure 7 et porte une couleur mauve. Le complexe formé est très stable à pH=3,3 et qui absorbe à une longueur d'onde de 660 nm (figure 8).

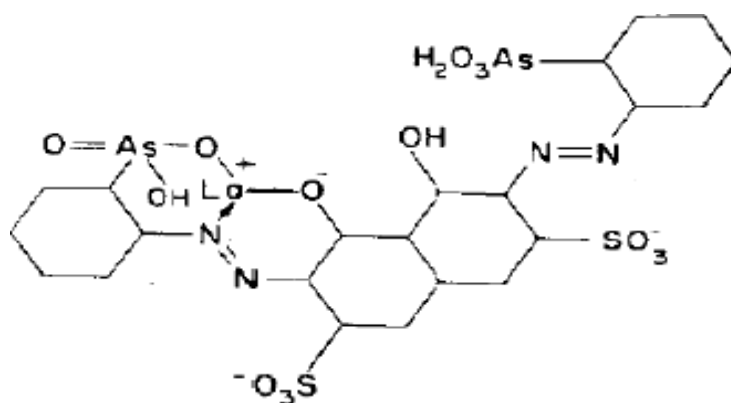


Figure 7 :Structure du complexe(Az(III)-La)

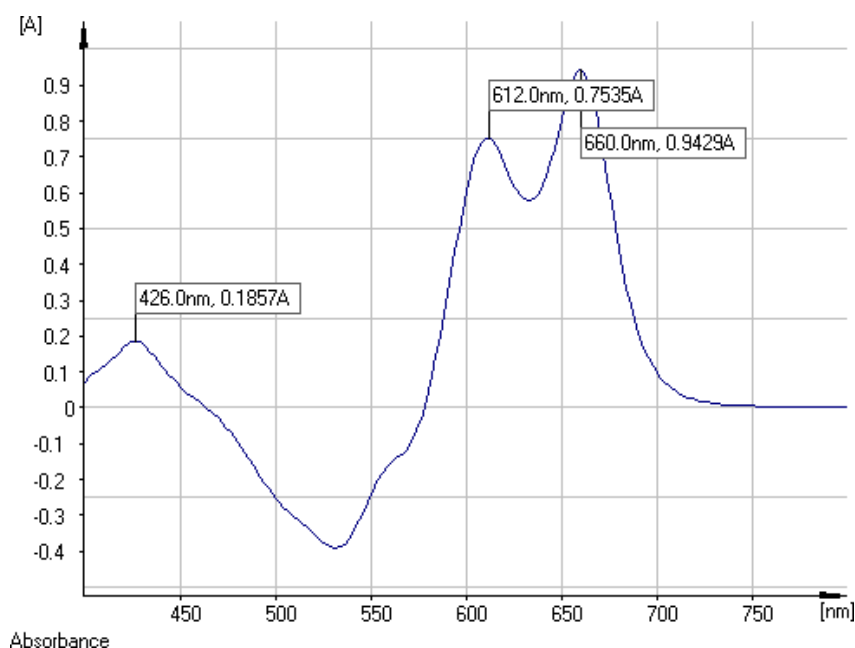


Figure 8 : Bande d'absorption visible des ions La(III)

2. Courbe d'étalonnage de dosage du La (III) par Visible

Différentes concentrations en lanthane(III) ont été utilisées pour tracer la courbe d'étalonnage correspondante (figures 9). La quantification du La(III) est faite par la technique de spectrophotométrie d'absorption Visible, et ce au moyen d'un dosage par complexométrie en utilisant l'Arsenazo(III).

Le domaine de linéarité de Beer-Lambert est entrepris entre ces concentrations.

$$\text{Absorbance} = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon L C \quad (6)$$

Où :

I_0 : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau émergeant de la solution ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) ;

L : Longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve), cm ;

C : Concentration de la solution à analyser.

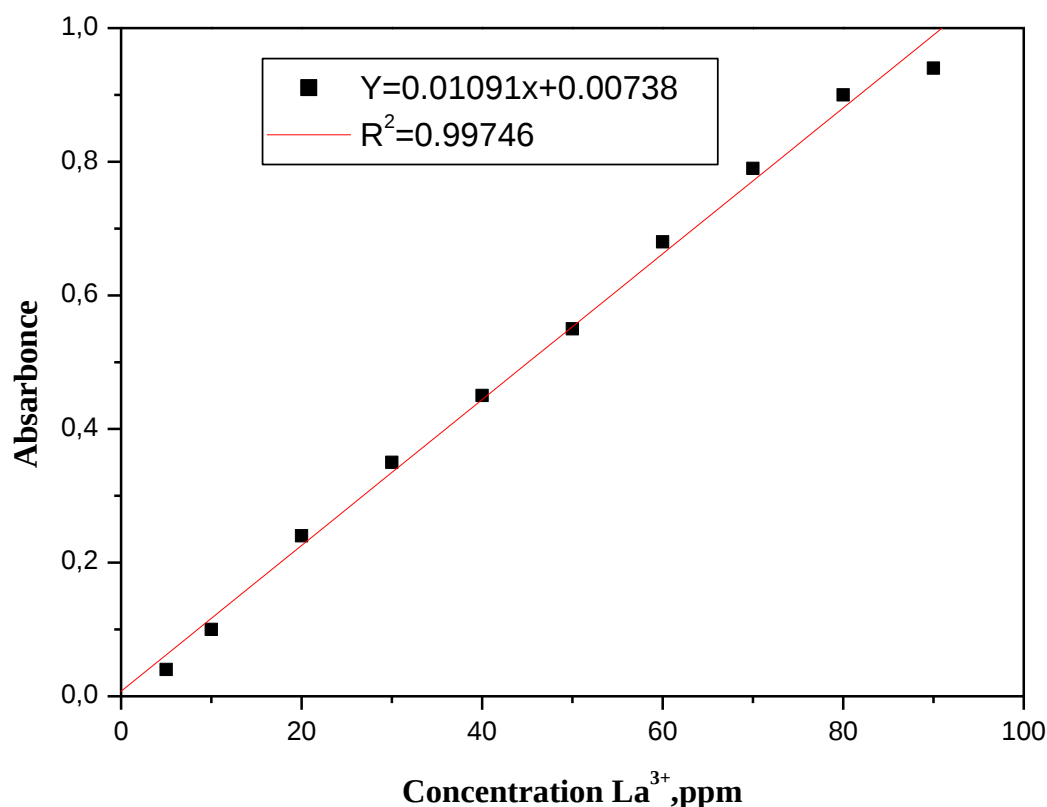


Figure 9 : Courbe d'étalonnage du La(III)

3. Modélisation de l'extraction de La(III) par les plans de Taguchi

3.1. Calcul statistique

Dans l'optimisation statistique du processus d'extraction de La(III) ont été pris en compte les quatre facteurs expérimentaux et leurs niveaux (voir tableau 6) par l'utilisation de la méthodologie de Taguchi avec un tableau orthogonal L9 (3^4). Le nombre d'expériences requises a été obtenu par la conception de la matrice L9 (tableau 7)

3.2. Le rapport signal/bruit (S/N)

Pour la conception des paramètres dans la méthodologie de Taguchi, les valeurs souhaitables et indésirables sont examinées pour la caractérisation des réponses. Le mot «signal» définit l'étendue des facteurs de bruit sur la sortie de l'expérience. Le rapport signal sur bruit (S/N) mesure les performances du processus en étudiant les écarts des mesures de sortie par rapport aux valeurs souhaitées. Il fournit une optimisation robuste des facteurs expérimentaux en minimisant le biais de réponse [12]. Il y a trois types de rapport (S/N) utilisés pour quantifier la qualité du processus : le nominal est le meilleur (nominal-the-better), le minimum est le meilleur (smaller-the-better) et le maximum est le meilleur (larger-the-better). Le maximum (larger-the-better) est le mieux considéré dans le procédé d'ingénierie de l'extraction des ions métalliques selon cette équation (7) [12]. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (7)$$

Avec :

n : Nombre de répétition de chaque expérience

E_i : Rendement d'extraction de La(III) pour l' $i^{\text{ème}}$ expérience

$\bar{E}$: Rendement d'extraction moyen de La(III)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 8 : Facteurs et signaux respectifs aux bruits dans la conception de Taguchi L4 en fonction de la réponse moyenne

Modèle	Exp	A	B	C	D	E ₁	E ₂	E ₃	$\bar{E}$	S/N
1	7	1	1	1	1	98,64	97,74	96,84	97,74	39,80
2	4	1	2	2	2	90,72	92,78	94,84	92,78	39,34
3	3	1	3	3	3	93,140	91,43	92,28	92,28	39,30
4	8	2	1	2	3	97,66	93,91	95,53	95,70	39,61
5	9	2	2	3	1	84,41	82,79	86,03	84,41	38,52
6	2	2	3	1	2	90,11	91,14	95,4	92,22	39,28
7	5	3	1	3	2	98,40	99,41	95,79	97,87	39,80
8	1	3	2	1	3	95,60	98,02	99,34	97,65	39,79
9	6	3	3	2	1	92,39	92,64	92,15	92,39	39,31

3.3. Analyse de la moyenne (ANOM)

ANOM est utilisé pour déterminer le niveau de divers facteurs qui donnent le rendement optimal d'extraction de La (III), c'est-à-dire le niveau qui minimise l'écart observé au rendement cible).

L'objectif dans la méthodologie de Taguchi est d'identifier les niveaux de facteurs afin de minimiser la sensibilité du processus aux variations des facteurs qui sont incontrôlables après le lancement de processus industriel.

Et, on peut arriver à la sortie de processus et entraîné les valeurs appropriés des facteurs contrôlables. Ceci sera réalisé par l'ANOM des rapports signal sur bruit et du rendement d'extraction moyen. Les équations (8) et (9) représenter respectivement L'ANOM des rapports signal sur bruit et les rendements moyens d'extraction. Les résultats sont donnés dans les tableaux 9 et 10.

$$(M)_{Level=K}^{Factor=F} = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{Level=K}^{Factor=F} \right]_j \quad (8)$$

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Avec :

$(M)_{Level=K}^{Factor=F}$: représente la moyenne des rapports S/N avec le facteur F au kth niveau.

$\left[\left(\frac{S}{N}\right)_{Level=K}^{Factor=F}\right]$: est la valeur du rapport S/N avec le facteur F au kth niveau dans sa jth apparition et n^{Fk} est le nombre d'apparition d'un facteur F au niveau kth.

$$(\bar{E})_K^F = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} [(\bar{E})_{Level=K}^{Factor=F}]_j \quad (9)$$

Avec :

$(\bar{E})_K^F$: est la valeur moyenne du rendement d'extraction d'un certain facteur dans le kth niveau.

$[(\bar{E})_{Level=K}^{Factor=F}]$: est la valeur moyenne du rendement d'extraction avec un facteur F au niveau kth dans sa jth séquence d'apparition

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 9 : ANOM des rapports signal et bruit (S/N)

FAC/LEV	$\left[\left(\frac{S}{N} \right)_{Level=K}^{Factor=F} \right]$			$(M)^{Factor=F}$ Level=k
	J=1	J=2	J=3	
A1	39,80	39,3448	39,30	39,4824
A2	39,61	38,5247	39,29	39,1426
A3	39,81	39,7904	39,31	39,6376
B1	39,80	39,6149	39,81	39,7417
B2	39,34	38,5247	39,79	39,2200
B3	39,30	39,2883	39,31	39,3009
C1	39,80	39,2883	39,79	39,6265
C2	39,34	39,6149	39,31	39,4242
C3	39,30	38,5247	39,81	39,2120
D1	39,80	38,5247	39,31	39,2127
D2	39,34	39,2883	39,81	39,4809
D3	39,30	39,6149	39,79	39,5690

Les résultats des rendements moyens d'extraction de La(III) et des rapports signal sur bruit (S/N) trouvé par l'ANOM (tableaux 8 et 9) ont été représentés graphiquement dans la figure 10. De cette figure, on observe que les segments des rapports S/N et les rendements moyens de l'extraction de La(III) définis par le facteur A présentent une apparence spécifique, les segments ont diminué du niveau 1 au niveau 2 puis ils augmentent au niveau 3. Si la concentration de tensioactif (Span80) est de 1,75 %m/m le rendement de l'extraction de La(III) peut toucher 95,96% à un signal de 39,62. D'après l'aspect des segments du facteur A, si la concentration de tensioactif (Span80) passe de 1

RESULTATS ET DISCUSSIONS

à 1,75 %m/m le rendement d'extraction de La(III) peut être amélioré. On peut dire que le facteur A influe à la fois sur la variation et les mesures moyennes du rendement d'extraction de La(III).

Tableau 10 : ANOM des rendements moyens d'extraction de La(III)

FAC/LEV	$[(\bar{E})_{Level=K}^{Factor=F}]_j$			$(\bar{E})_K^F$
	J=1	J=2	J=3	
A1	97,74	92,7800	92,28	94,27
A2	95,70	84,4100	92,22	90,78
A3	97,87	97,6533	92,39	95,97
B1	97,74	95,7000	97,87	97,10
B2	92,78	84,4100	97,65	91,61
B3	92,28	92,2167	92,39	92,30
C1	97,74	92,2167	97,65	95,87
C2	92,78	95,7000	92,39	93,62
C3	92,28	84,4100	97,87	91,52
D1	97,74	84,4100	92,39	91,51
D2	92,78	92,2167	97,87	94,29
D3	92,28	95,7000	97,65	95,21

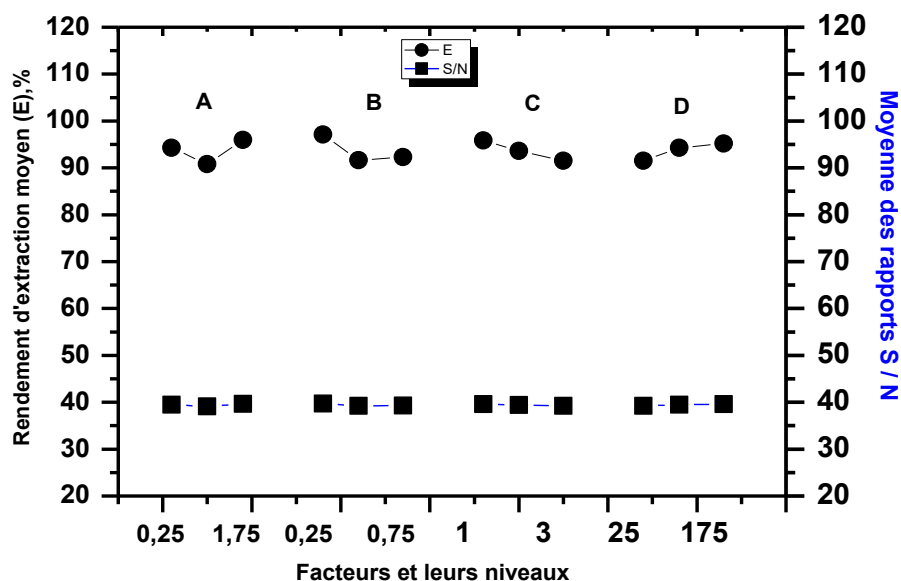


Figure 10 : Evolution des rendements moyens d'extraction de La(III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

Les segments des rapports S/N et les rendements moyens de l'extraction de La(III) définis par le facteur B, sont décroissants de niveau 1 au niveau 2 et puis sont pratiquement linéaires du niveau 2 au niveau 3. Cela a montré que, pour augmenter les rendements d'extraction de La(III), ils devraient aller au niveau inférieur du facteur B, c'est-à-dire utiliser une quantité minimale en sel hydroxyde de sodium dans la phase interne. Dans ce cas, le rendement de l'extraction de La(III) est de 97,10% à un signal fort de 39,74.

Pour le cas du facteur C, les segments des rapports S/N et les rendements moyens de ce facteur sont décroissants. Cela signifie que pour augmenter les rendements d'extraction de La(III), ils devraient aller au niveau inférieur du facteur C, qui nécessite l'utilisation de concentration minimale de l'extractant (Aliquat336). Dans ce cas, le rendement de l'extraction de La(III) est de 95,87% à un signal haut de 39,62.

Par contre, on remarque que les segments des rapports S/N et les rendements moyens de l'extraction de La(III), définies par les niveaux inférieur, moyen et supérieur du facteur

D sont ascendantes. Cela signifie que les rendements d'extraction de La(III) augmenter en augmentant la concentration initiale en ion lanthane(III). Donc si la concentration est élevée le rendement de l'extraction de La(III) peut atteindre 95,21% à un signal de 39,56.

En conclusion, à partir des suggestions de Taguchi (figure 10 et tableau 9), la meilleure combinaison des facteurs qui donne le rendement d'extraction de La(III) le plus élevé est obtenu lorsque les facteurs A, B, C et D ont été prises à des niveaux optimaux de : 3, 1, 1, 3 respectivement. L'ANOM des rapports signal bruit dans ce cas sont respectivement : 39,63; 39,74 ; 39,62 ; 39,56.

3.4. Analyse de variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA) est une méthode statistique permettant de comparer des moyennes de trois groupes ou plus. Dans notre expérience c'est pour déterminer les niveaux de différents facteurs en donnant le rendement optimal de l'extraction de La(III). Par précision L'ANOVA est utilisée pour interpréter les données expérimentales. Il montre la performance optimale du facteur de processus sur la base de la détermination de la différence significative entre les facteurs de processus. Dans le contexte du modèle de Taguchi L9, ANOVA est utilisé pour identifier les principaux facteurs qui influencent le résultat du processus d'EMLE de La (III). En effet, la modification du niveau du facteur peut détecter des changements statistiquement significatifs dans les performances du processus.

La signification a été évaluée en calculant, la somme des carrés du facteur (SSF), la moyenne des carrés (MS), la somme totale des carrés (SST), l'erreur de la somme des carrés (SSE), la variance de l'erreur (VER), et le pourcentage de contribution de chaque facteur (pF) sont utilisés dans ANOVA qui peuvent être calculés à l'aide des équations 8 et 9, respectivement. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau 11

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{k=1}^L (\bar{E}_K^F - \bar{E}_T)^2 \quad (10)$$

Avec :

$\bar{E}_T$: est la moyenne cumulative d'extraction obtenue par le plan de Taguchi de L9OA, donnée par l'équation 7.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

$$\bar{E}_T = \frac{\sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_i)_j}{mn} \quad (11)$$

Avec :

L et m : le nombre de niveaux de chaque facteur et le nombre d'expériences réalisées à partir de la conception de L9OA Taguchi, respectivement.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_i^2)_j - mn(\bar{E}_T)^2 \quad (12)$$

$$SS_E = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F(7)$$

$$V_{Er} = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F / m(n - 1) \quad (13)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DOF} \quad (14)$$

Avec les degrés de liberté (DOFF) est obtenue en soustrayant un du nombre de niveaux de chaque facteur.

$$\rho_{F=} = \frac{SS_F - (DOF_F V_{Er})}{SS_T} \times 100 \quad (15)$$

Tableau 11 : ANOVA pour l'extraction de La(III) par membrane liquide émulsionnée selon la conception de Taguchi L9

Facteurs	SS _F	DOF	MS	ρ_f
Modèle	439,10	8	54,88	-
A	126,27	2	63,13	24,40
B	160,99	2	80,49	31,44
C	85,18	2	42,59	16,06
D	66,65	2	33,32	12,31
Erreur	53,91	18	2,99	15,79
Total	6961,30	34	-	100%

Le tableau 11 présente les résultats préliminaires de l'ANOVA du processus d'extraction du La(III) par membrane liquide émulsionnée, sur la base des équations mathématiques précédentes. On a observé que la variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit), qui n'est pas incluse dans l'expérience et le pourcentage d'écart, est de 2,99%. L'erreur de

RESULTATS ET DISCUSSIONS

la somme des carrés lors de la réalisation des expériences est admissible (53,91). De plus, la contribution en pourcentage du facteur D, en cours d'extraction de La(III) par MLE, est faible (12,31%) par rapport aux contributions des autres facteurs. On remarque que la contribution de facteur B c'est la plus élevée (31,44). Cette valeur nous permettrons à dire que le facteur B influe de façon plus intéressante dans l'extraction de la(III) par rapport les autres facteurs, on peut classer les quatre facteurs par son pourcentage de contribution dans ce ordre : $B > A > C > D$.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude statistique du procédé d'extraction du La(III) a été réalisée par la technique de **Taguchi** en utilisant le plan orthogonal L4(2³).

L'extraction des ions de lanthane(III) par la technique de membrane liquide émulsionnée, nous a permis d'avoir les conclusions suivantes :

- Les rendements d'extraction s'améliorent avec la diminution de la concentration de la phase interne NaOH en atteignant une valeur de : 97,10% en utilisant une concentration de 0,25M en NaOH.
- L'augmentation de la concentration initiale du métal, dans la phase d'alimentation a montré qu'on atteint un rendement maximal de 95,21%, et ce à une concentration de 175 ppm de La(III).
- L'étude expérimentale a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer le rendement d'extraction du Lanthane(III), mais seulement certains d'entre eux, à savoir la concentration de la phase d'épuration (B), la concentration en tensioactif (A), peuvent être considérés comme les paramètres clés qui régissent l'efficacité du processus.
- le modèle de Taguchi a précisé les niveaux dans cette combinaison (A3, B1, C1, D3) qui prévoient le rendement d'extraction maximal.
- Pour avoir les conditions optimales dans le processus d'extraction de lanthane par MLE, il faut mettre chaque facteur dans son vrai niveau. La meilleure combinaison des facteurs a montré qu'il faut augmenter la concentration de tensioactif(Span80), diminué la concentration de la phase d'épuration (NaOH) et l'extractant (Aliquat336), et utiliser une concentration initiale élevée de La(III).
- Après le calcul du pourcentage de contribution de chaque facteur on peut dire que ce processus d'extraction de lanthane est dirigé par deux facteurs très important, les concentrations du NaOH et Span80 avec un pourcentage de contribution de 31,44% et 24,40% respectivement. Pour la concentration initiale de lanthane n'as pas une grande importance dans ce processus d'extraction avec une contribution de 12,31%. Et pour l'extractant (Aliquat336) a un pourcentage de contribution de 16,06%.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1]: Magazine geo.fr (2014) environnement définition-terres-rares-scandium-yttrium-et-lanthanides-124433
- [2] : Baghdad SEHOUL (2018), Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux à base de terre rares méthode de premier principe, Thèse de doctorat, Université DjillaliLiabes–Sidi Bel Abbes.
- [3] : Fouzia LEHCHILI (2012), Synthèse et caractérisations de carboxylates de terres rares,Mémoire de Magistère, Université Mentouri– Constantine.
- [4]: Ismail CHABANE (2020), Pré-concentration de Terres Rares par la Membrane Liquide Emulsionnée (MLE).Etude Expérimentale, Mémoire de Master, Université Abou BekrBelkaid –Tlemcen.
- [5]: M. Patrick, P.Pierre-Charles, S.Regino (2022), LANTHANE ET LANTHANIDES, universalis.fr
- [6]: K Bru, P Christmann, J F Labbé, G Lefebvre, Panorama (2014) du marché des terres rares, Rapport public, BRGM/RP-65330-FR,194,2015.
- [7]:M Patrick Hetzet, D Bataille, (2014), Etude de la faisabilité de la saisine sur «les enjeux stratégiques des terres rares », Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.
- [8]: Nathalie BEN LAHOUCINE (2013), L'exploitation des terres rares au Groenland: Enjeux et risques pour l'environnement, Mémoire de Master, université Libre de Bruxelles–Belgique.
- [9] : S .Alex, et F.Biasotto, (2015), La séparation et la purification des terres rares : Un beau casse-tête, Chimiste et innovation
- [10] : A.Saporta (2015), Les terres rares au japon, Rapport terres rares, Tokyo-aout
- [11]: C.Casado-Martinez 2013, Ecotoxicité des terresrares, centreecotox.ch
- [12]: Zineb SEFROU (2020), Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique, Thèse de doctorat, Université Abou BekrBelkaid –Tlemcen.
- [13]: M'hamed KAID (2009), Synthèse d'acide phosphoniques& préparation de catalyseurs application à la catalyse et à l'extraction du Zn(II), Cu(II)et La(III), Thèse de doctorat, Université Abou BekrBelkaid–Tlemcen.

- [14] : J-P. Brun, Procédés de séparation par membrane, 1989 p 88-136
- [15] : S.Chaouchi, (2015). «Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée» Thèse de doctorat, «Séparation de Bi(III) et Pb(II) par membrane liquide émulsionnée. Optimisation et modélisation du procédé» doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba
- [16] : N.Benyahia, (2015)Thèse Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen
- [17] : D. Xu, Z.Shah, G. Sun, X. Peng, Y. Cui, « Recovery of rare earths from phosphate ores through supported liquid membrane using N,N,N,N-tetraoctyl diglycol amide» J.Minerals Engineering 139 (2019) 105861.
- [18]: A. Shokri, P. Daraei*, S. Zeres, «Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM» J.Water Process Engineering 33 (2020) 101021
- [19]: M.Chakraborty,C.Bhattacharya, S.Datta; Chapitre 4 : **«Emulsion Liquid Membranes: Definitions and Classification, Theories, Module Design, Applications, New Directions and Perspectives»**. Principles and Applications in Chemical Separations and Wastewater Treatment **2010**, 141-199
- [20]:A.Srivastava, A.Bhagat, U.Sharma, R. K.Dohare, K.Singh,S.Upadhyaya «Comparative study of arsenic(V) removal from aqueous solution usingAliquat-336 and 2-ethyl hexanol through emulsion liquid membrane» J.Water Process Engineering 16 (2017) 64–68.
- [21]: A.Kumar, A. Thakur, P.S.Panesar «Recent developments on sustainable solvents for emulsion liquid membrane processes». J.Cleaner Production 240 (2019) 118250.
- [22] : L.C.Ferreira, L. C. Ferreira, L. C. Ferreira, V. L. Cardoso, U. C. Filho «Mn(II) removal from water using emulsion liquid membrane composed of chelating agents and biosurfactant produced *in loco*». J.Water Process Engineering 29 (2019) 100792.
- [23]: S. Chaouchi, O. «Hamdaoui, Acetaminophen extraction by emulsion liquid membrane using Aliquat 336 as extractant». Sep.Purif Technol 129 (2014) 32–40
- [24] J. Norela, O.Norasikin; B.R Muhammad(2021) Extraction and recovery of organic compounds from aqueous solution using emulsion liquid membrane process ,1301-1306
- [25]B. Zungur;M. Kaymk-Ertekin, Figen (2015): physical properties of olive oil in water model emulsion; Effect of aqueous and oil phase concentration and homogenization types, Academic gida 13, 22-34.
- [26] S. Sujatha a, N. Rajamohan b, S. Anbazhagan c, M. Vanithasri c ; M. Rajasimman (2021) Extraction of nickel using a green emulsion liquid membrane – Process intensification, parameter optimization and artificial neural network modeling 165 – 108444

- [27] S Zeresghi , A Shokri, A Karimi (2021), Application of a green emulsion liquid membrane for removing copper from contaminated aqueous solution: Extraction, stability, and breakage study using response surface methodology. J. molecular liquids 325
- [28] Fouad BOUHBEL, Lotfi SEGHIR(2020), Calage du modèle de Mohr Coulomb à partir de l'essai à la boîte de cisaillement, en utilisant la méthode d'optimisation de Taguchi, Mémoire de Master, l'Université de Guelma
- [29] Goupy.J. (2006). Modélisation par les plans d'expériences. paris: Techniques de l'ingénieur.
- [30] Bouzaouit Boudjeniba, N., 2016. Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de Doctorat, université Badji Mokhtar-Annaba.
- [31] R.LINDER, (2005), Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées Paris, Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou.
- [32] : S. Nosrati, N. S. Jayakumar, M. A. Hashim (2011), Desalination. , 266, 286–290, thèse de magister en chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri, Tizi - Ouzou
- [33] : Saad EddineBOUTOUMI (2020), Raffinement statistique de procédé d'extraction de terres rares par les modèles de Taguchi et Box-Behnken,mémoire de master Université Abou BekrBelkaid–Tlemcen.
- [34] Souza, A.S., dos Santosa,W. N.L., Ferreira, S. L.C.,2005, Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system usingknottedreactor for cadmium determination by flameatomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta Part B 60, 737– 742. thèse de doctorat, Université Abou berk belkaid
- [35] Socrate Nick SINGBO, Mohamed GIBIGAYE(2019); Optimization des constituants du banco par la methode de Taguchi. **Universite d'Abomey – calavi (uac) BENIN.**
- [36] : Chauveau, J.C., Chassaing, J.P, Introduction à la méthode des plans d'expériences par la méthode Taguchi. C.N.E.D Génie Electrotechnique.
- [37] : F.BOUHBEL (2020), Calage du modèle de Mohr Coulomb à partir de l'essai à la boîte de cisaillement, en utilisant la méthode d'optimisation de Taguchi, Mémoire de master, Université de Guelma

[38]: M.Feinberg, , 1996, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire. Masson, Paris,France
.thèse de doctorat , Université Abou berk belkaid

[39] K., Kimouche, 2008. Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse. Mémoire de Magister, Université Mentouri Constantine.

[40] : Maurice Pillet, (2011), Les plans d'expériences par la méthode TAGUCHI. ISBN - 978-2-9539428-0-4

[29] : T. OUADDAR, (2019), ETUDE DES PROPRIETER EMULSIFIANTES DE MELANGES DE TENSIOACTIFS Vis-à-Vis D'HUILES UTILISEES EN COSMETOLOGIE, Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.

[30] : L. HAMANI, H. SIDI, (2016), Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membrane liquides émulsionnées, Mémoire de master, Université A. MIRA – Béjaia.

[31] : S. CHAOUCHI, (2015), Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée. Mémoire de master, Université BADJI MOKHTAR-ANN

Résumé

La modélisation des expériences d'extraction de La(III) par la méthodologie des surfaces de réponse en utilisant la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE), a été étudiée par le modèle de Taguchi $L_9(4^3)$ à partir des plans fractionnaires. Le traitement statistique des données des expériences d'extraction, a donné les niveaux optimaux des paramètres (A3, B1, C1, D3). L'étude statistique basée sur les analyses ANOM et ANOVA a montré que le facteur B est très important pour l'amélioration de l'extraction du La(III) par une valeur de pourcentage de rendement d'extraction 97,10%

Abstrat

The modeling of La(III) extraction experiments by response surface methodology using the emulsified liquid membrane (ELM) technique, was studied by the Taguchi $L_9(4^3)$ model from fractional planes. The statistical processing of the data from the extraction experiments gave the optimal levels of the parameters (A3, B1, C1, D3). The statistical study based on the ANOM and ANOVA analyzes showed that the B factor is very important for the improvement of the extraction of La (III) by an extraction yield percentage value of 97.10%

ملخص

تمت دراسة نمذجة تجارب استخراج La(III) عبر منهجية أسطح الاستجابة باستخدام تقنية الغشاء السائل المستحلب (MLE) التي تم دراستها بواسطة نموذج Taguchi, من التصاميم الكسرية. المعالجة الإحصائية للبيانات لتجارب الاستخراج، أعطت المستويات المثلى للمتغيرات (A3, B1, C1, D3)، الدراسة الإحصائية القائمة على تحليلات ANOM و ANOVA، أظهرت أن العامل B، مهم جدًا لتحسين استخراج La(III)، من خلال قيمة النسبة المئوية لإنتاجية الاستخراج 97,10%.