

PLAN D'EXPERIENCES APPLIQUE A LA REDUCTION DE LA TENUE EN IONS MAGNESIUM DANS L'ACIDE PHOSPHORIQUE

M. FEKI, M. CHAABOUNI et H.F. AYEDI

Ecole Nationale d'Ingénieurs de Sfax 3038 Sfax - Tunisie.

J.C. HEUGHEBAERT et G. BONEL,

Laboratoire de Physico-chimie des Solides. U.A., C.N.R.S. N° 445

38, Rue des 36 Ponts - 31400 Toulouse - France.

RESUME :

Nous avons décrit (1) dans le brevet N° 84.14734 une méthode d'élimination des ions magnésium de l'acide phosphorique industriel par précipitation sous forme de $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$. L'optimisation de cette méthode a été effectuée selon la méthodologie des plans d'expériences. Les variables étudiées sont les teneurs en ions Al^{3+} , NH_4^+ et F^- ; un plan factoriel complet 2^3 a été établi. Ce plan d'expériences a permis de montrer que l'addition des ions aluminium et fluorure augmente le taux d'élimination du magnésium, alors que l'addition des ions ammonium réduit les pertes en P_2O_5 qui accompagnent la précipitation sans toutefois avoir une influence notable sur le taux d'élimination du magnésium.

I - INTRODUCTION

L'acide phosphorique industriel est préparé selon le procédé SIAPÉ (2) par attaque des phosphates naturels (fluoroapatite) par l'acide sulfurique dans des conditions opératoires bien déterminées. L'acide phosphorique résultant titre environ 28% en P_2O_5 et contient plusieurs impuretés constituées en majeure partie de sulfates, de fluosilicates, de phosphates et d'autres sels de plusieurs métaux tels que : Ca, Mg, Al, K, Na, L'ion magnésium est considéré comme étant l'une des impuretés les plus gênantes dans l'acide, puisqu'il est à l'origine de plusieurs difficultés rencontrées lors du traitement de l'acide phosphorique en vue de la fabrication de l'acide superphosphorique à 74% en P_2O_5 (A.S.P.) ou des engrais tels que le diammonium-phosphate (D.A.P.) et le triple-super-phosphate (T.S.P.) (3), (4), (5). Plusieurs méthodes ont été envisagées pour diminuer la teneur des ions magnésium (exprimée en % MgO) dans l'acide phosphorique. Ces méthodes font surtout appel à l'extraction par solvant (6), (7), (8), à l'utilisation des résines échangeuses d'ions (9), (10), (11) et à la précipitation (1), (12) (13) (14) (15). Nous avons déjà décrit (1) dans le brevet N° 84.14734 une méthode d'élimination du magnésium de l'acide phosphorique par précipitation sous forme de $\text{NH}_4\text{MgAl}(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. L'optimisation de cette méthode a été réalisée selon la méthodologie des plans d'expériences en mettant en œuvre un plan factoriel complet 2^3 .

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1) Principe

Le magnésium peut précipiter dans l'acide phosphorique à 28% en P_2O_5 sous forme de plusieurs composés tels que : $\text{NaMgAlF}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (16) ; MgF_2 (16) ; $\text{MgAlF}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (17) (18) ; $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (12) ; $\text{MgH}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (13) En modulant certains paramètres qui définissent la solution d'acide, on arrive à orienter la précipitation vers la formation d'un ou plusieurs de ces composés. Dans une étude antérieure (19), nous avons mis au point un protocole expérimental permettant de précipiter préférentiellement le magnésium sous forme de $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$ et cela en raison :

- du caractère fertilisant de l'ion ammonium introduit dans le milieu,
- de la densité de ce composé qui conduit à sa décantation et par conséquent à sa séparation de façon aisée,
- d'une cinétique de formation rapide : la réaction de précipitation dure moins d'une heure,
- d'une température de réaction acceptable, à savoir 55°C.

2) Mode opératoire

L'acide phosphorique ayant servi aux essais de précipitation du magnésium a une composition voisine de celle d'un acide industriel préparé par voie humide en Tunisie.

Eléments	P ₂ O ₅	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₄ ⁼
% Pondéral	28,00	0,50	0,25	0,20	0,70

Ce milieu synthétique est obtenu en dissolvant dans l'acide phosphorique pur (qualité RP Merck) les nitrates des éléments métalliques présents dans l'acide industriel. Dans chaque échantillon sont ajoutées simultanément des solutions d'ions NH₄⁺, Al³⁺ et F⁻ selon les conditions retenues pour le plan d'expériences (cf. tableau II). Les précipités obtenus sont séparés par décantation, filtration puis lavage avec 2 × 20 ml d'eau et enfin séchage à 70°C jusqu'à poids constant.

3) Analyse physico-chimique

La nature des phases dans le précipité est mise en évidence par diffraction des rayons X. Les teneurs en différents éléments dans les filtrats, les eaux de lavage et les précipités sont déterminées par microanalyse et par analyse chimique classique.

III - PLAN D'EXPERIENCES

1) Exposé de la méthode :

Lorsqu'une propriété d'un système donné dépend de plusieurs variables, l'objectif des méthodes d'optimisation est de déterminer la valeur des variables qui rend optimale cette propriété. La méthode traditionnelle, qui consiste à ne faire varier qu'une seule variable à la fois en maintenant les autres constantes ne permet pas de définir avec précision les conditions optimales et nécessite le plus souvent un nombre important d'expériences (20) (21) (22). La démarche en plans d'expériences formalise les relations de cause à effet entre variables et propriété par une représentation mathématique appelée modèle ou fonction réponse y . Le modèle mathématique est ajusté par la méthode des moindres carrés puis éprouvé sur la base de tests statistiques.

Pour modéliser le procédé d'élimination du magnésium de l'acide phosphorique, nous avons retenu trois variables qui sont susceptibles d'avoir une influence sur le taux d'élimination du magnésium. Ces facteurs sont %Al³⁺ = x₁, % NH₄⁺ = x₂ et % F⁻ = x₃. Un plan factoriel complet 2³ a été réalisé afin d'estimer l'influence éventuelle de ces variables sur deux fonctions réponses.

avec

- y_{MgO} : le taux d'élimination du magnésium de l'acide
- $y_{P_2O_5}$: le taux de récupération de P₂O₅ dans l'acide traité.

$$y_{MgO} = \frac{m^o_{MgO} - m^f_{MgO}}{m^o_{MgO}} \times 100$$

$$y_{P_2O_5} = \frac{m_{P_2O_5}^f}{m_{P_2O_5}^o} \times 100$$

(où m^o et m^f sont respectivement les masses initiale et finale des oxydes dans le filtrat).

L'objectif de cette expérimentation est alors de maximaliser les deux fonctions réponses y_{MgO} et $y_{P_2O_5}$. Pour ce faire, nous avons attribué à chaque variable deux niveaux (niveau supérieur noté (x+) et niveau inférieur noté (x-)) et nous avons effectué 2^3 expériences correspondant à toutes les combinaisons possibles des variables prises chacune à ces deux niveaux. Pour chaque expérience, sont déterminées les valeurs de y_{MgO} et $y_{P_2O_5}$ ainsi que la nature des phases (tableau III).

2) Calcul des coefficients du modèle

Ces huit expériences ont permis d'estimer les valeurs des huit coefficients du modèle mathématique polynomial traduisant la relation entre les variables étudiées et les fonctions réponses (appelé modèle saturé) :

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

où b_0 : constante du modèle

b_1, b_2 et b_3 : coefficients traduisant les effets principaux des variables.

b_{12}, b_{13}, b_{23} et b_{123} : coefficients traduisant les interactions entre variables.

X_j : variables codées sans dimensions prenant les valeurs +1 pour le niveau supérieur de la variable réelle, et -1 pour le niveau inférieur. Ces variables codées (appelées encore "centrées et réduites") sont obtenues à partir des valeurs $x(+)$ et $x(-)$ des variables initiales au moyen des relations suivantes :

$$X(+)= +1 = \frac{x(+)-\frac{x(+)+x(-)}{2}}{\frac{x(+)-x(-)}{2}}$$

$$X(-)=-1 = \frac{x(-)-\frac{x(+)+x(-)}{2}}{\frac{x(+)-x(-)}{2}}$$

Dans ces conditions, les 2^3 expériences réalisées peuvent être schématisées par le tableau I (appelé matrice d'expériences).

Dans tout ce qui suit, on notera :

X_j^i : valeur de la j ème variable (j prend les valeurs 1, 2 et 3) à la i ème expérience (i prend les valeurs de 1 à 8) ; y^i : valeur de la fonction réponse à la i ème expérience.

(N° d'essai :	X_1	X_2	X_3	y^i
1	-	-	-	y^1
2	+	-	-	y^2
3	-	+	-	y^3
4	+	+	-	y^4
5	-	-	+	y^5
6	+	-	+	y^6
7	-	+	+	y^7
8	+	+	+	y^8

Tableau - I -

(Facteurs * :	Symbole	Niveau(-)	Niveau(+)
% Al^{3+}	x_1	0,26	0,53
% NH_4^+	x_2	0,11	0,22
% F^-	x_3	2,35	4,70

* Les niveaux des facteurs sont exprimés en pourcentage: pondéraux. Tableau - II -

Dans ces conditions, on montre (23) qu'un tel plan d'expériences est optimal c'est-à-dire qu'il permet de déterminer les huit coefficients b du modèle polynomial avec la meilleure précision (variance d'estimation des coefficients minimale). Cette propriété est obtenue lorsque les relations suivantes sont vérifiées :

$$\sum_i X_1^i = \sum_i X_2^i = \sum_i X_3^i = 0 \quad (\text{variables centrées})$$

$$\sum_i X_1^i X_2^i = \sum_i X_1^i X_3^i = \sum_i X_2^i X_3^i = 0 \quad (\text{variables orthogonales})$$

Les coefficients b_i sont alors calculés indépendamment les uns des autres à partir des expressions suivantes :

$$b_0 = \frac{\sum_i y^i}{n} = \frac{Y_0}{2^3} = \bar{y}, \quad (n \text{ nombre d'expériences})$$

$$b_1 = \frac{\sum_i y^i X_1^i}{(X_1^i)^2} = \frac{Y_1}{8}, \quad (Y_1 : \text{contraste})$$

Les coefficients b_2 et b_3 sont calculés de manière analogue à b_1 .

$$b_{12} = \frac{\sum_i y^i X_1^i X_2^i}{\sum_i (X_1^i X_2^i)^2} = \frac{Y_{12}}{8}, \quad (Y_{12} \text{ contraste})$$

b_{13} , b_{23} et b_{123} sont calculés de manière analogue à b_{12} .

3) Validité des résultats

La variance s_b^2 de chaque coefficient est estimée à partir de la variance expérimentale s_r^2 par la relation :

$$s_b^2 = \frac{s_r^2}{\sum_i (X^i)^2}$$

Le rapport $\frac{b^2}{s_b^2}$ permet d'évaluer la signification au sens statistique du paramètre b , par com-

paraison à la valeur critique de la fonction test F de Fisher (24).

La variance expérimentale (ou résiduelle) s_r^2 est évaluée par l'intermédiaire des interactions les plus faibles. Pour cela, on classe par ordre d'importance décroissante les effets des variables, c'est-à-dire les coefficients, et on adopte comme fonction réponse un modèle estimé \hat{y} en négligeant un certain nombre p de termes les moins significatifs. La variance résiduelle est alors donnée par la relation :

$$s_r^2 = \frac{\sum_i (y^i - \hat{y}^i)^2}{p}$$

Il faut, toutefois être sûr que les termes rejetés sont effectivement moins importants que ceux que l'on a conservés en appliquant les tests de validité (test de Fisher) sur le terme le moins significatif retenu dans le modèle estimé.

IV - RESULTATS ET DISCUSSIONS

1) Analyse physico-chimique

Le domaine de variation expérimental des variables naturelles est donné dans le tableau II.

Les teneurs en différents éléments dans les filtrats, les eaux de lavage et les précipités ont été déterminées. Les pourcentages d'élimination du MgO (y_{MgO}) et de récupération de P_2O_5 ($y_{P_2O_5}$) ainsi que la nature des phases présentes dans les précipités sont données dans le tableau III.

Essai N°	Niveaux des variables:			y_{MgO}	$y_{P_2O_5}$	Nature des phases
	Al^{3+} X_1	NH_4^+ X_2	F^- X_3			
1	-	-	-	57,80	91,39	A + B
2	+	-	-	95,66	91,99	A + B
3	-	+	-	52,56	94,95	A
4	+	+	-	80,16	99,70	A + B
5	-	-	+	69,60	90,20	A
6	+	-	+	97,82	92,88	A + B
7	-	+	+	67,56	96,44	A
8	+	+	+	98,06	91,39	A

Facteurs	x_1	x_2	x_3	x_1x_2	x_1x_3	x_2x_3	$x_1x_2x_3$	y_{MgO}	$y_{P_2O_5}$
Essai N°									
1	-	-	-	+	+	+	-	57,80	91,39
2	+	-	-	-	-	+	+	95,66	91,99
3	-	+	-	-	+	+	+	52,56	94,95
4	+	+	-	+	-	-	-	80,16	99,70
5	-	-	+	+	-	-	+	69,60	90,20
6	+	-	+	-	+	-	-	97,82	92,88
7	-	+	+	-	-	+	-	67,56	96,44
8	+	+	+	+	+	+	+	98,06	91,39
$Y = \sum y^i x^i$	124,18	-22,54	46,86	-7,98	-6,74	18,94	12,54	$y_0 = \sum y^i$	619,22
contraste									
$b = \frac{Y}{8}$	15,52	-2,82	5,86	-0,99	-0,84	2,37	1,57	$b_0 = \frac{\sum y^i}{8}$	77,40

Tableau - III- A : $(NH_4)_xMgAl_2(F, OH)_6 \cdot nH_2O$ B : $MgAl(F, OH)_5 \cdot nH_2O$

Tableau - IV-

2) Détermination de la fonction réponse y_{MgO}

La matrice des effets (matrice d'expérience à laquelle sont ajoutées les colonnes indiquant les valeurs des produits X_1X_2 ; X_1X_3 ; X_2X_3 et $X_1X_2X_3$) permet de calculer rapidement la valeur des coefficients b du modèle à partir des contrastes Y. Elle est représentée sur le tableau IV.

L'équation du modèle saturé s'écrit alors :

$$y_{MgO} = 77,40 + 15,52X_1 - 2,82X_2 + 5,86X_3 - 0,99X_1X_2 - 0,84X_1X_3 + 2,37X_2X_3 + 1,57X_1X_2X_3$$

Ces termes ne sont pas tous significatifs ; les plus faibles vont servir à estimer la variance expérimentale s_r^2 et seront rejetés. Ceci conduit à l'adoption d'un modèle réaliste y_{MgO} dont le choix des

termes est justifié par les tests statistiques de validité.

Si on rejette dans un premier temps, les quatre paramètres dont les interactions sont les plus faibles, l'équation du modèle devient :

$$\hat{y}_{MgO} = 77,40 + 15,52X_1 - 2,82X_2 + 5,86X_3$$

La variance expérimentale prend la valeur * :

$$s_r^2 = \frac{\sum_i (y^i - \hat{y}^i)^2}{\text{degré de liberté}} = \frac{78,12}{8 - 4} = 19,53$$

et la variance des paramètres : $s_b^2 = \frac{19,53}{8} = 2,44$

A ce stade, il est nécessaire de vérifier que le dernier coefficient retenu est significatif. Pour ce faire le rapport $\frac{b_2^2}{s_b^2}$ est comparé à la valeur critique de la fonction test F de Fisher (24) pour 1 degré de liberté au numérateur et 4 au dénominateur, soit :

$$F(0,95 ; 1 ; 4) = 7,71 \quad \text{et} \quad \frac{b_2^2}{s_b^2} = 3,26$$

Il est clair que b_2 n'est significatif ($\frac{b_2^2}{s_b^2} < 7,71$) et doit donc être inclus dans une nouvelle estimation

de la variation expérimentale. Nous sommes donc amenés à considérer le modèle :

$$\hat{y}_{MgO} = 77,40 + 15,52X_1 + 5,86X_3$$

La variance expérimentale est alors :

$$s_r^2 = \frac{\sum_i (y^i - \hat{y}^i)^2}{\text{degré de liberté}} = \frac{141,7}{8 - 3} = 28,3$$

(les valeurs de \hat{y}^i sont portées dans la dernière colonne du tableau IV).

celle des coefficients : $s_b^2 = \frac{28,3}{8} = 3,52$

dans ces conditions, $\frac{b_3^2}{s_b^2} = 9,75$ est supérieur à la valeur critique

$F(0,95 ; 1 ; 5) = 6,61$, b_3 est significatif et à fortiori b_1 et b_0 . Le modèle à adopter est donc :

$$\hat{y}_{MgO} = 77,40 + 15,52X_1 + 5,86X_3$$

* Il est à remarquer que la valeur de la variance expérimentale s_r^2 ainsi calculée est supérieure à celle estimée, avec 8 degrés de liberté, à partir d'une replication du plan factoriel 2^3 (25) ; néanmoins la signification des paramètres n'est pas affectée.

L'expression du modèle en termes de variables réelles est obtenue en utilisant les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 X_1 &= \frac{x_1 - 0,395}{0,135} & x_1 &= \% \text{ Al}^{3+} \\
 X_2 &= \frac{x_2 - 0,165}{0,055} & x_2 &= \% \text{ NH}_4^+ \\
 \text{et } X_3 &= \frac{x_3 - 5,525}{1,175} & x_3 &= \% \text{ F}^-
 \end{aligned}$$

d'où

$$y_{\text{MgO}} = 14,41 + 114,96 x_1 + 4,99 x_3$$

3) Détermination de la fonction réponse $y_{\text{P}_2\text{O}_5}$

Les calculs des coefficients b de la fonction réponse $y_{\text{P}_2\text{O}_5}$ et tests de statistiques de validité sont conduits de la même manière que pour la fonction réponse y_{MgO} . On obtient dans ce cas :

$$y_{\text{P}_2\text{O}_5} = 93,61 + 0,37X_1 + 2,00X_2 - 0,89X_3 - 0,45X_1X_2 - 0,97X_1X_3 - 0,82X_2X_3 - 1,49X_1X_2X_3$$

Après élimination des termes non significatifs, l'équation du modèle se réduit à :

$$y_{\text{P}_2\text{O}_5} = 93,61 + 2,00X_2 - 0,89X_3 - 0,96X_1X_3 - 0,82X_2X_3 - 1,49X_1X_2X_3$$

4) Discussions

Pour le domaine expérimental considéré, l'addition de quantités croissantes d'ions Al^{3+} et F^- favorise la précipitation des ions Mg^{2+} dans l'acide phosphorique mais semble entraîner des pertes en P_2O_5 car les coefficients b_3 , b_{13} et b_{123} dans la fonction réponse $y_{\text{P}_2\text{O}_5}$ sont négatifs. L'addition d'ions NH_4^+ par contre, diminue les pertes en P_2O_5 sans toutefois avoir un effet notable sur le taux d'élimination des ions Mg^{2+} .

Ces résultats s'expliquent facilement eu égard à la nature des phases précipitées dans les différents essais (cf. tableau III) : quand il y a un défaut de NH_4^+ dans le milieu (NH_4^+ à son niveau inférieur ou Al^{3+} à son niveau supérieur), le magnésium précipite sous les deux formes (A) : $\text{NH}_4\text{Mg}_y\text{Al}_z(\text{F}, \text{OH})_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ et (B) : $\text{MgAlF}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Par contre pour un excès en ions NH_4^+ dans le milieu, seule la première phase précipite. Nous avons montré (19) que la phase A est cristallisée et décantable tandis que la phase B est gélatineuse et difficilement filtrable. Comme les pertes en P_2O_5 sont dues exclusivement à une question de filtrabilité des précipités (un lavage prolongé permet d'éliminer la quasi totalité de ces pertes), il est dès lors évident que l'introduction des ions NH_4^+ les diminue.

Etant donné que toutes les pertes en P_2O_5 sont récupérables dans les eaux de lavage et que leur minimisation peut être envisagée avec un excès d'ions ammonium dans le milieu, il convient d'orienter l'optimisation vers la fonction réponse y_{MgO} . La figure (1) représente les courbes d'isoreponses de la fonction y_{MgO} relatives aux niveaux 60 ; 70 ; 80 et 90%.

$$\begin{aligned}
 \text{soit } y = 60 \% & \rightarrow X_3 = -2,648X_1 - 2,969 \\
 y = 70 \% & \rightarrow X_3 = -2,648X_1 - 1,263
 \end{aligned}$$

$$y = 80 \% \rightarrow X_3 = -2,648X_1 + 0,444$$

$$y = 90 \% \rightarrow X_3 = 2,648X_1 + 2,150$$

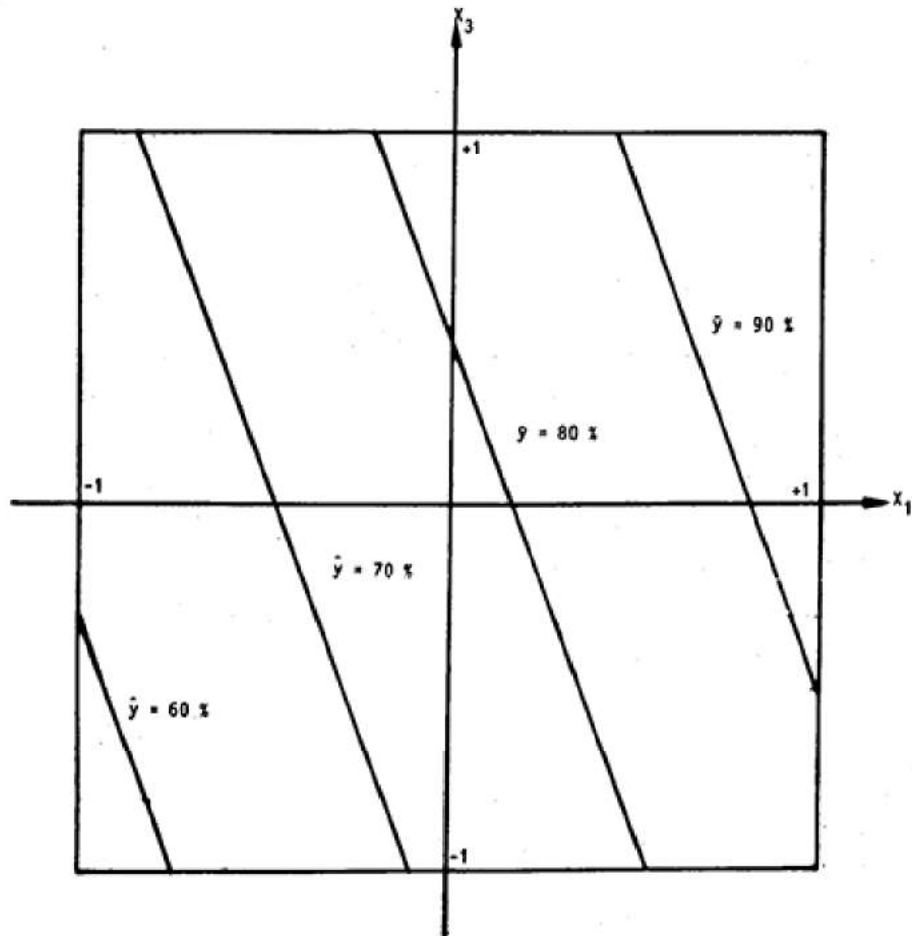


FIGURE - 1 -

Courbes d'isoreponses relatives à y_{MgO}

On doit remarquer que l'on peut éliminer environ 60% de MgO de l'acide en utilisant les niveaux inférieurs des variables "fluor et aluminium". Ceci est important dans la mesure où de telles conditions permettent d'une part de laisser dans l'acide après traitement un niveau de fluor acceptable et d'autre part d'éviter l'introduction d'un supplément d'aluminium dans l'acide phosphorique préparé par voie humide.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'accord de coopération CNRS (France) - DRST (Tunisie) et dans le cadre du PNR Phosphates et Saumures. Les auteurs du mémoire remercient ces organismes pour l'aide financière qu'ils leur ont apportée.

Soumis en Avril 85
 Accepté en Juillet 85

BIBLIOGRAPHIE

1. G. BONEL, J.C. HEUGHEBAERT, M.M. CHAABOUNI, H.F. AYEDI, brevet N° 84. 14743 du 14/09/1984.
2. Procédé SIAPE, Brevet français N° PV 74-147 du 11/11/1968
3. A.V. SLACK, Phosphoric acid. Fertilizer Science and Technology. Marcel Dekker Inc, New-York, 1968.
4. W. E. CATE et M.E. DENING, J. Chem. Eng. Data, Avril 1970.
5. W.E. RUSHTON et W.R. ERICKSON, Inf. Chimie 235, 1983, 139.
6. I. MOLDOVAN, M. MAN, I. STRUGARU, N. POPOVICI ; L. BALACEANU 2^{ème} congrès international sur les composés phosphorés. Ed. (IMPHOS), Boston - USA 1980, 557.
7. J. P. CUER et A. FLOREANCIS, 2^{ème} congrès international sur les composés phosphorés. Ed. IMPHOS, Boston - USA 1980, 529.
8. C.S.B. NAIR, B. RADHAKRISHNAN et N. SASIKUMAR, 2^{ème} congrès international sur les composés phosphorés. Ed. IMPHOS Boston - USA 1980, 541.
9. M. FEKI, M. CHAABOUNI, H.F. AYEDI, J. Soc. Chim. Tun., 11, 1984, 25.
10. Donald C. YOUNG, Brevet U.S. N° 3, 044, 851 du 17/7/1962.
11. S.G. WHITNEY, Brevet U.S. N° 4, 363, 880 du 14/12/1982.
12. Brevet Russe - Phosphorus and Potassium, 79, Sept. Oct. 1975, 25.
13. C.S. WILLIAMS et J.J. GERBER, Brevet N° 78.27591 du 27/9/1978.
14. W.P. MOORE, R.R. Mc GREGOR et W. SIERICHS, Brevet N° 70.36563 du 9 / 10/ 1970.
15. K.L. PARKS, K.D. CLEVINGER et D.P. Mc. DONALD, Brevet N° 79.02888 du 5/2/1979.
16. A.W. FRAZIER, J.R. LEHR et E.F. DILLARD, Env. Sci. Technol., 11, 1977, 1007 - 1014.
17. FEKI, M. CHAABOUNI, H.F. AYEDI, J.C. HEUGHEBAERT et J. BONEL à paraître.
18. F.J. LANGMYHR et K. KRINGSTAD, Anal. Chem. Acta, 35, 1966, 131.
19. J. FOURATI, mémoire de D.E.A. Sfax - Tunisie, Oct. 1983.
20. M. OCHSENBEIN, PCUK, Inf. Chimie 216 - 217, 1981, 181.
21. J.C. SOUVIE ORIL, Inf. Chimie 235, 1983, 145.

22. G.E.P. BOX, J.S. HUNTER, *Technometrics* 3, 1961, 311.
23. R. PHAN THAN LUU, D. MATIEU et D. FENEUILLE. *Méthodologie de la recherche expérimentale*. Publication du Laboratoire de Prospective Réactionnelle et d'Analyse de l'Information. Aix en Provence 1977, 1978.
24. R.A. FISHER et F. YATES, *Statistical tables for Biological, Agricultural and Medical Research*. Olivier and Boyd, Edinburgh and London 1948.
25. M. FEKI, Thèse de spécialité, Mai 85, Tunis.