



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE 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 :

**Mrs : CHAOUFI Imad Eddine
MALKI Hichem**

Sur le thème

Approche des plans d'expériences dans la nanofiltration des ions de Lanthane

Soutenu publiquement le 21 juin 2025 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme. NAIT-TAHAR Sanaa	MCB	ESSA. Tlemcen	Présidente
Mme. Choukchou Braham Asma	Professeur	Université de Tlemcen	Examinatrice
Mme. BENYAHIA Nacera	MCB	C. U. de Maghnia	Examinatrice
Mr. BELKHOUCHE Nasreddine	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant

Année Universitaire : 2024 ~ 2025

DEDICACES

Nous dédions ce mémoire à nos parents, pour leur amour inconditionnel, leur soutien moral et leurs sacrifices qui nous ont permis d'avancer sereinement dans nos études.

À nos frères et sœurs, pour leurs encouragements et leur présence bienveillante.

À nos familles respectives, pour leur présence, leurs conseils et leur patience.

À nos amis fidèles, qui ont partagé avec nous les joies et les difficultés de ce parcours.

À toute la promotion Master Chimie Analytique, année 2023/2025, pour l'esprit d'équipe, la solidarité et les souvenirs inoubliables.

Et enfin, à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

JMAD/HJCHEM

REMERCIEMENTS

Nous exprimons avant tout notre gratitude envers Dieu, notre Créateur, pour nous avoir accordé la force, la détermination et le courage nécessaire à la réalisation de ce modeste travail. Nous tenons également à remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont soutenus tout au long de notre parcours universitaire.

Ce travail de mémoire a été réalisé au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (L.T.S.P) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

Nous tenons à remercier tout particulièrement notre encadreur, Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour son accompagnement et ses précieux conseils tout au long de la rédaction de ce mémoire. Sa grande disponibilité et ses orientations ont été déterminantes pour la réalisation de ce travail, sans oublier ses remarquables qualités humaines.

Nous exprimons également notre vive reconnaissance à Monsieur **OUKEBDANE Khalil**, Professeur à l'Université de Tlemcen, en sa qualité de responsable de spécialité, pour son soutien et son engagement dans notre formation.

Que Mme **NAIT-TAHAR Sanaa**, Maître de conférences B, à l'École Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, trouve ici l'expression de nos sincères remerciements pour avoir accepté de présider le jury de soutenance.

Nous souhaitons également exprimer notre gratitude à Mme **Choukchou Braham Asma**, Professeur à l'Université de Tlemcen et à Mme **BENYAHIA Nacera**, Maître de conférences B, au Centre Universitaire de Maghnia – Tlemcen, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Nous exprimons notre profonde reconnaissance à Melle **BENAOUDA Wafaa**, ingénieure de laboratoire, pour son aide précieuse, son expertise, ses conseils, ainsi que le professionnalisme dont elle a fait preuve durant toute la période de ce projet.

Un grand merci à la doctorante Melle **GHITRI Ferial**, qui a suivi de très près la partie expérimentale de notre mémoire de master.

Nos remerciements les plus sincères vont à toute l'équipe de formation du Master en Chimie Analytique pour ces deux années. Leur accessibilité et leur sens moral ont permis à notre formation de se dérouler dans les meilleures conditions.

ABREVIATIONS

A : Absorbance

A : Valeur réelle

A₀ : Valeur réelle moyenne

c : Concentration de la solution en mol/L

C_b : Concentration initiale d'alimentation

C_m : Concentration à la surface de la membrane

DEL : Degré de liberté

Δ : Erreur due au manque d'ajustement du modèle

Δ_i : Erreur d'ajustement

ε : Erreur expérimentale

ε : Coefficient d'absorption molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹

F-value : Valeur de **Fisher**

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

g : nombre de lignes

I : Intensité du faisceau émergent de la solution

I₀ : Intensité du faisceau incident

J_w : Flux de solvant à travers la membrane

K : Coefficient de transfert de masse

k : étant le nombre de facteurs

l : Largeur de la cuve, en cm

n : nombre de niveaux

n : Nombre de répétition de chaque expérience

n₀ : Nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude

NF : Nanofiltration

OI : Osmose inverse

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

P-value : Valeur probable suivant le teste de **Fisher**

Prob : Probabilité (critique suivant le teste de **Fisher**)

R² : Coefficient de détermination

R_i : rétention du La(III) pour i^{ème} expériences

r : est le nombre de répétitions des essais au centre

σ_i : Erreur expérimentale pure

\mathbf{v}_{reg} : Nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression

\mathbf{v}_{res} : Nombre de degré de liberté associé à la somme des carrés des résidus

X : Valeur codée

X_i : représente un niveau du facteur i

X_j : représente un niveau du facteur j

Y : La réponse (la grandeur d'intérêt)

\bar{Y} : valeur moyenne des réponses mesurées

y_i^0 : Mesure au centre du domaine

\bar{Y}^0 : Moyenne de l'ensemble des expériences au centre du domaine

\bar{Y} : Moyenne des réponses du plan

y_i : Valeur de la $i^{\text{ème}}$ réponse

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Les coefficients du polynôme

η_i : Réponse prédite par le modèle mathématique pour la $i^{\text{ème}}$ expérience

LISTE DES FIGURES

Partie bibliographique

Figure I-1 : <i>Module plane</i>	5
Figure I-2 : <i>Module spirale</i>	6
Figure I-3 : <i>Module tubulaire</i>	6
Figure I-4 : <i>Modules à fibres Creuses</i>	7
Figure I-5 : <i>Présentation du fonctionnement de la filtration frontale</i>	7
Figure I-6 : <i>Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle</i>	8
Figure I-7 : <i>Phénomène de polarisation de concentration</i>	9
Figure I-8 : <i>Mécanismes de colmatage</i>	9
Figure I-9 : <i>Rinçage vers l'avant</i>	10
Figure I-10 : <i>Rinçage vers l'arrière</i>	10
Figure I-11 : <i>Rinçage (air/eau)</i>	11
Figure I-12 : <i>Blende du lanthane</i>	13
Figure I-13 : <i>Schématisation d'un dispositif expérimental</i>	17
Figure I-14 : <i>Domaine de variation du "facteur", représentant toutes les valeurs situées entre le niveau bas et le niveau haut</i>	18
Figure I-15 : <i>Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux</i>	18
Figure I-16 : <i>Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs</i>	19
Figure I-17 : <i>Variables centrées réduites</i>	19
Figure I-18 : <i>Effet d'un facteur</i>	20
Figure I-19 : <i>Interaction des facteurs x_1 et x_2 dans les trois cas</i>	20
Figure I-20 : <i>Surface des réponses</i>	21
Figure I-21 : <i>Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs</i>	22
Figure I-22 : <i>Différents écarts</i>	24
Figure I-23 : <i>(a) Courbe d'iso- réponses et (b) surfaces de réponses</i>	28

Partie Expérimentale

Figure II-1 : <i>Photos des sels métalliques et du sel de sulfate de sodium utilisés</i>	32
Figure II-2 : <i>Balance analytique</i>	33
Figure II-3 : <i>Conductimètre</i>	33
Figure II-4 : <i>pH-mètre</i>	33
Figure II-5 : <i>Description du pilote MP72 avant et arrière</i>	35
Figure II-6 : <i>Description du module membranaire spiralée</i>	35
Figure II-7 : <i>Schéma d'un appareil UV-Visible</i>	37
Figure II-8 : <i>Spectrophotomètre UV-Visible</i>	38

Partie Résultats et Discussions

Figure III-1 : Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire .	42
Figure III-2 : Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire des trois solutions métalliques déférents dans un milieu acide (pH=2,80)	42
Figure III-3 : Prédominance des espèces du lanthane (III) en fonction de pH par MEDUSA pour trois concentrations différents	44
Figure III-4 : Fraction d'espèces du La(III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS [La(III)] =100ppm	45
Figure III-5 : Fraction d'espèces du La(III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS [La(III)] =200ppm	45
Figure III-6 : Fraction d'espèces du La(III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS [La(III)] =300ppm	46
Figure III-7 : Présentation graphique des coefficients de modèle.....	49
Figure III-8 : Les valeurs actuelles et prévues de la rétention de La(III)	50
Figure III-9 : Présentation graphique des coefficients de modèle après raffinement	52
Figure III-10 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une concentration de sel ajouté, fixée au centre.....	53
Figure III-11 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une concentration des ions métallique de lanthane (III), fixée au centre	53
Figure III-12 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une pression transmembranaire, fixée au centre.....	54
Figure III-13 : Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la concentration des ions de lanthane 2D (a) et 3D (b)	60
Figure III-14 : Les rétentions des ions de La(III) prédites par rapport aux valeurs actuelles	61
Figure III-15 : Evolution des rétentions moyennes du La(III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux	66

LISTE DES TABLEAUX

Partie bibliographique

Tableau I-1 : <i>Les propriétés physico-chimiques du lanthane</i>	14
Tableau I-2 : <i>Matrice de Box-Behnken pour 3 facteurs</i>	23
Tableau I-3 : <i>Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle</i>	25
Tableau I-4 : <i>Table orthogonale $L_4(2^3)$ de Taguchi</i>	29

Partie Expérimentale

Tableau II-1 : <i>Performances et conditions d'utilisation de la membrane de nanofiltration</i> ..	36
Tableau II-2 : <i>Les facteurs et leurs niveaux correspondants</i>	39

Partie Résultats et Discussions

Tableau III-1 : <i>Les perméabilités hydrauliques de la membrane pour les trois solutions et pour l'eau distillée</i>	43
Tableau III-2 : <i>Les résultats de la nanofiltration des ions de La(III) en fonction du plan d'expériences</i>	48
Tableau III-3 : <i>Raffinement statistique des données de la nanofiltration de La(III)</i>	51
Tableau III-4 : <i>Coefficients du modèle et leurs effets correspondants sur la rétention</i>	52
Tableau III-5 : <i>La matrice expérimentale de Box-Behnken</i>	55
Tableau III-6 : <i>ANOVA pour un modèle quadratique</i>	57
Tableau III-7 : <i>Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert)</i>	57
Tableau III-8 : <i>ANOVA pour un modèle cubique réduit</i>	58
Tableau III-9 : <i>Optimisation numérique des résultats de modélisation</i>	62
Tableau III-10 : <i>Matrice expérimentale L_4 de Taguchi</i>	63
Tableau III-11 : <i>Facteurs et signaux respectifs aux bruits par rapport à la matrice L_4 de Taguchi en fonction des rétentions moyennes (E)</i>	64
Tableau III-12 : <i>ANOM des rapports signal et bruit (S/N)</i>	65
Tableau III-13 : <i>ANOM moyens des rétentions de La(III)</i>	65
Tableau III-14 : <i>ANOVA pour la rétention du La(III) par la concentration métallique selon la conception de Taguchi L_4</i>	68
Tableau III-15 : <i>Comparaison entre les trois plans d'expériences</i>	69

Sommaire

<i>DEDICACES</i>	i
REMERCIEMENTS.....	ii
ABREVIATIONS	iii
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
Introduction générale.....	1

Partie théorique

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

I Introduction	4
II Procède de nanofiltration.....	4
II.1 Historique	4
II.2 Définition.....	4
II.3 Types de membranes de nanofiltration	5
II.3.1 Module plane	5
II.3.2 Module spirale	5
II.3.3 Module tubulaire.....	6
II.3.4 Module à fibre creuse.....	6
III Principe de séparation.....	7
III.1 Filtration frontale (Dead end)	7
III.2 Filtration tangentielle (cross flow).....	8
IV Phénomène limitante de Transfert de matière	8
IV.1 Polarisation de concentration.....	8
IV.2 Colmatage	9
V Nettoyage de la membrane.....	10
V.1 Rinçage vers l'avant	10
V.2 Rinçage vers l'arrière	10
V.3 Rinçage air/eau.....	11
V.4 Nettoyage chimique.....	11

Chapitre 2 : Lanthane

I Introduction	13
II Lanthane.....	13
II.1 Description.....	13
II.2 Propriétés.....	14
II.3 Application.....	14
II.4 Toxicité	15

Sommaire

II.4.1 L'impact sur la santé.....	15
II.4.2 L'impact sur l'environnement.....	15

Chapitre 3 : modélisation par des plans d'expériences

I Introduction	17
II L'intérêt des plans d'expériences	17
III Concept fondamental des plans d'expériences.....	17
III.1 La réponse.....	17
III.2 Les facteurs	18
III.3 Domaines d'un facteur.....	18
III.4 Espace expérimental	18
III.5 Domaine d'étude	19
III.6 Variables codées.....	19
III.7 Matrices d'expériences	20
III.8 Effet d'un facteur	20
III.9 Effet d'interaction	20
III.10 Surface des réponses	21
IV Notion de modélisation mathématique	21
V Différents plans d'expériences.....	22
V.1 Plan de Box – Behnken	22
V.1.1 Construction des plans de Box-Behnken.....	22
V.1.2 Propriétés des plans de Box-Behnken	23
V.1.3 Les Avantages des plans de Box-Behnken.....	24
V.1.4 Calcul et raffinements du modèle	24
V.1.4.1 Analyse de la variance	24
V.1.4.2 Probabilité (P)	25
V.1.4.3 Coefficient de détermination R^2	25
V.1.4.4 Validation du modèle	26
V.1.4.5 Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses.....	27
V.2 Les Plans de Taguchi.....	28
V.2.1 La méthode de Taguchi.....	28
V.2.2 La Démarche de la méthode de Taguchi	28
V.2.3 Tables de Taguchi	29
V.2.3.1 Dénomination des tables.....	29
V.2.4 Intérêts d'un plan de Taguchi	29
V.2.5 Les inconvénients	29

Sommaire

Partie expérimentale

I	Introduction	32
II	Réactifs chimiques	32
III	Appareils de mesure	32
IV	Procède de nanofiltration.....	33
IV.1	Etude sur pilote	33
IV.1.1	Fonctionnement général de pilote.....	33
IV.2	Description de la membrane de nanofiltration.....	35
V	Réalisation des expériences de nanofiltration	36
V.1	Nettoyage.....	37
VI	Méthodes d'analyse	37
VI.1	Dosage par spectrophotométrie UV-Visible	37
VI.2	Dosage par complexométrie visible du lanthane (III).....	38
VII	Modélisation par des plans d'expériences	38

Partie expérimentale

I	Introduction	41
II	Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant.....	41
III	Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques	42
IV	Etude de prédominance des espèces du lanthane nitrate par MEDUSA.....	43
V	Etude de prédominance des espèces du lanthane nitrate par CHEAQS	44
VI	Méthodologie des plans d'expériences	47
Partie A : Modélisation par plans factoriels de base 3^3		47
I	Introduction	47
II	Matrice d'expériences	47
III	Interprétation des résultats.....	49
IV	Raffinement statistique	50
IV.1	Test de Student et Analyse de la Variance (ANOVA)	50
V	Détermination des conditions optimales	52
Partie B : Modélisation par plan de Box-Behnken.....		55
I	Introduction	55
II	Traitement statistique.....	56
II.1	Analyse de la variance (ANOVA).....	56
II.1.1	Modèle quadratique.....	56
II.1.2	Modèle cubique réduit.....	58
II.2	Méthodologie des surfaces de réponses	59

Sommaire

II.3	Optimisation numérique de la modélisation de la rétention de La(III)	61
	Partie C : Modélisation de la rétention des ions de La(III) par les plans de Taguchi	63
I	Calcul statistique	63
I.1	Le rapport signal/bruit (S/N)	63
I.2	Analyse de la moyenne.....	64
I.3	Interprétation graphique.....	66
I.4	Analyse de variance (ANOVA).....	67
	Partie D : Etude comparative entre les différents modèles entrepris	69
I	Récapitulation des résultats.....	69
	Conclusion générale	70
	Références bibliographique	73

Introduction générale

Introduction générale

Dans le cadre de l'hydrométallurgie, la nanofiltration (NF) se présente comme une alternative aux méthodes traditionnelles de récupération des métaux, tels que le lanthane, en raison de ses caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles et de leur forte demande dans divers secteurs industriels (électronique, technologies optiques, etc.). La nanofiltration (NF) répond ainsi aux exigences économiques et écologiques.

Généralement l'optimisation des procédés chimiques tel que la nanofiltration se fait d'une manière classique (en optimisant chaque paramètre seul) ce qui va augmenter le temps et le coût du procédé, pour cela on fait appel à la méthodologie des plans d'expériences.

L'approche des plans d'expériences a connu un développement remarquable dans le domaine de l'analyse statistique des résultats expérimentaux, provenant de l'optimisation des processus. Un plan d'expériences est une approche méthodique de la conception d'expériences visant à obtenir des résultats optimaux. L'utilisation de divers modèles semi-empiriques, s'appuyant sur la philosophie des plans d'expériences pour le traitement et le raffinement statistique des résultats expérimentaux facilitera la prévision des conditions opérationnelles, pour obtenir des réponses optimales. Cela inclut également l'identification des effets individuels et d'interaction entre les différents facteurs influençant le processus en question.

Notre but est de modéliser le processus de la nanofiltration du La(III) par les plans d'expériences, notamment les plans d'expériences de base, de **Box- Behnken** et de **Taguchi** afin d'obtenir le meilleur modèle qui décrira le procédé de nanofiltration du La(III) avec précision et justesse, un compromis largement cherché à l'échelle industrielle.

Le manuscrit est divisé en trois parties, une partie théorique qui est consacrée à un aperçu sur la nanofiltration, les métaux et la modélisation par des plans d'expériences.

Une partie expérimentale rassemblant les produits chimiques et les instruments utilisés, suivie d'une description du pilote de nanofiltration et les protocoles expérimentaux de dosage du métal.

Et une partie des résultats et discussions, consacrée à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux issus du procédé afin de tirer les conditions optimales de nanofiltration du La(III).

A la fin, une conclusion générale reflète une synthèse des résultats obtenus le long de cette étude.

Chapitre 1 :
Revue sur la nanofiltration

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

I Introduction

Devant l'expansion progressive de l'urbanisation, de l'industrialisation et de l'exploitation minière, l'élimination de divers métaux lourds dans l'eau constitue un des aspects les plus compliqués de la dépollution aquatique. Ceci est dû à leur taille réduite, leur variété et leur dangerosité pour les êtres vivants. Différentes techniques ont été mises en œuvre pour réduire différents types de métaux lourds dans l'eau. Parmi ces méthodes la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'adsorption et la séparation membranaire.

La technologie de séparation par membrane est particulièrement attractive en raison de son processus continu et écologique, combiné à une faible consommation énergétique et à l'absence totale de production de boues. Généralement, les techniques de séparation membranaire telles que l'osmose inverse (OI) et la nanofiltration (NF) agissent comme des barrières efficaces, permettant d'éliminer les métaux lourds présents dans les eaux polluées tout en garantissant une pureté remarquable du perméat [1].

II Procède de nanofiltration

II.1 Historique

La première membrane de nanofiltration a été produite à partir d'une membrane en cellulose conçue pour l'osmose inverse. Dans les années 1970, une technique de filtration hybride a vu le jour, combinant l'osmose inverse et l'ultrafiltration. En 1976, la société *Fluide System* a utilisé cette méthode pour adoucir l'eau de mer.

L'expression « nanofiltration » est une propriété exclusive de *Film Tec*. Selon la Fédération Internationale de Laiterie en 1992, le préfixe nano indique l'échelle dimensionnelle présumée des pores de ces membranes [2].

II.2 Définition

La nanofiltration est une technique de séparation par membrane qui se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration en ce qui concerne le seuil de coupure et la pression transmembranaire [3].

Ce genre de membrane ne capture pas les composés organiques non ionisés ayant une masse molaire inférieure à 200 g/mol, ni les sels monovalents. En revanche, on retient les composés organiques non ionisés ayant une masse molaire supérieure à 250 g/mol ainsi que les sels ionisés multivalents tels que : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , cela fait de la nanofiltration une option idéale pour le traitement de l'eau dure [4, 5].

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

La technique de nanofiltration est basée sur deux mécanismes de séparation, la séparation sous l'effet de taille et de charge, l'effet de charge pour les espèces ionisées où la séparation sous l'effet de taille est pour les espèces non ionisées [6].

Concernant les applications de la membrane de nanofiltration, celle-ci est utilisée dans de nombreux domaines tels que :

- Le traitement des eaux saumâtres.
- Domaine d'hydrométallurgie.
- Le traitement des eaux usées industrielles [7].
- La transformation des aliments [2].

II.3 Types de membranes de nanofiltration

II.3.1 Module plane

Parmi les plus anciens types de modules, cette configuration, dérivée des filtres-presses, est composée d'empilements de membranes en forme de feuilles, offrant des surfaces de filtration variant entre 100 et 400 m² par m³ occupé (Figure I-1) [8].

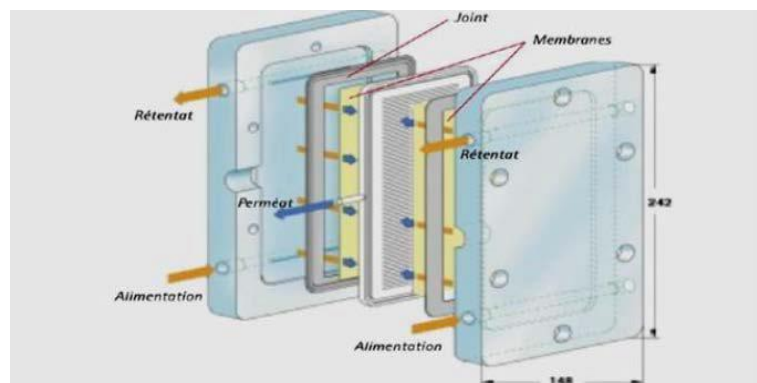


Figure I-1 : Module plane

II.3.2 Module spirale

Dans ce type de module, les feuilles de membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux conçu pour recueillir le filtrat. On se retrouve donc avec un cylindre multicouche où le perméat suit un trajet en spirale vers le tube poreux, tandis que l'alimentation passe de manière axiale à travers les canaux. Des espaceurs, également d'une forme de filet, sont utilisés pour séparer les deux feuilles de membranes l'une de l'autre. Ces séparateurs ont un double rôle, créer un espace pour le flux tangentiel de l'eau du côté alimentation et favoriser les turbulences dans ce flux (Figure I-2) [9].

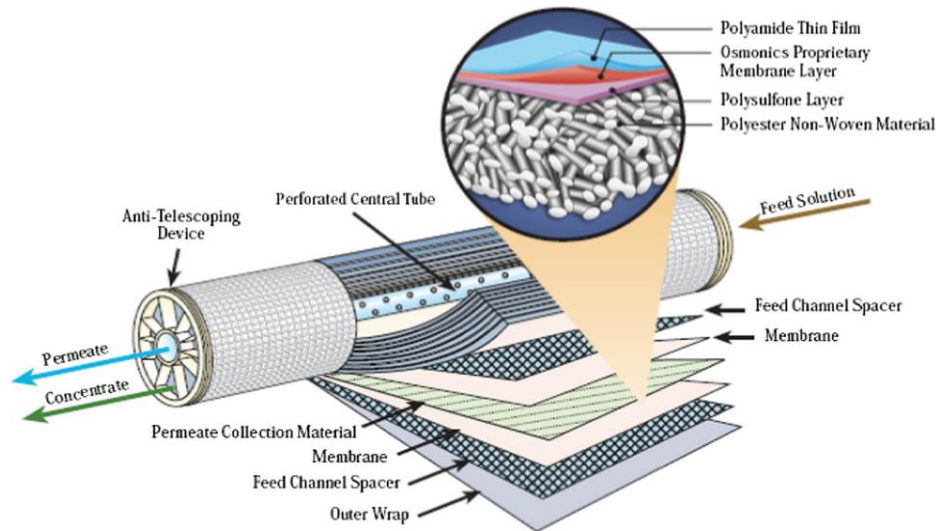


Figure I-2 : Module spirale

II.3.3 Module tubulaire

Les modules tubulaires sont constitués de plusieurs tubes membranaires regroupés selon un modèle tubulaire. Ces tubes sont généralement composés d'un support en tissu poreux ou en matière plastique, comportant à l'intérieur des membranes sélectives. Son diamètre intérieur est généralement de 5 à 25 mm [9].

Ces modules se base sur une technologie simple, ce qui garantit leur facilité d'utilisation et d'entretien. Cependant, ils présentent l'inconvénient d'être consommateur d'énergie tout en offrant une surface d'échange relativement faible par rapport à leur volume (Figure I-3) [10].

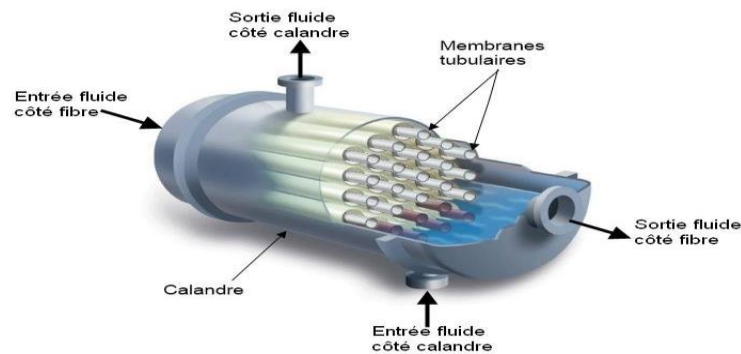


Figure I-3 : Module tubulaire

II.3.4 Module à fibre creuse

Les modules à fibres creuses se composent d'un réseau de fibres fines (figure I-4). La membrane possède une couche de peau dense (généralement du côté lumen de la fibre) qui lui confère sa sélectivité, tandis que la structure poreuse sous-jacente offre le support mécanique requis. En raison du diamètre réduit des fibres et de la capacité à bien les regrouper dans la

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

cartouche cylindrique, les systèmes à fibres creuses présentent une densité d'emballage extrêmement élevée [11].

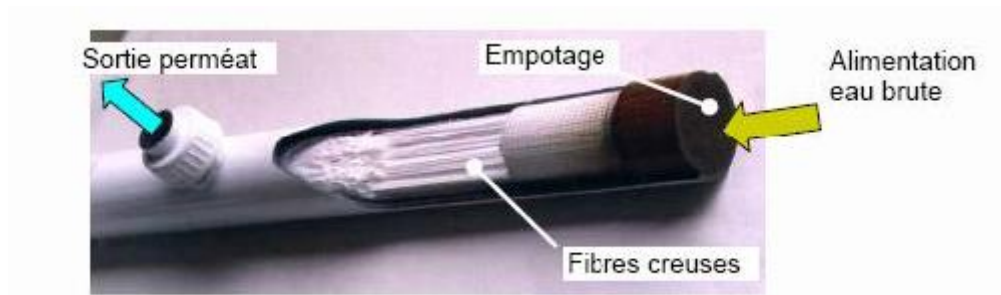


Figure I-4 : Modules à fibres Creuses

III Principe de séparation

Les membranes peuvent être employées dans la filtration selon deux modes d'opération principaux. La filtration en mode frontale (dead-end) ou la filtration en mode tangentielle (cross-flow). Ces deux méthodes sont cruciales et représentent deux technologies et deux points de vue totalement différentes de la filtration [12].

III.1 Filtration frontale (Dead end)

La méthode de filtration frontale, qui consiste à filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure I-5), est la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse. L'ensemble des matières retenues s'accumule sur la membrane. Cependant, cette méthode ne parvient jamais à atteindre un état stable [13].

La filtration frontale nécessite un investissement minimal et engendre des coûts énergétiques relativement faibles comparés à ceux de la filtration tangentielle. Toutefois, ce mode de fonctionnement est principalement adapté au traitement de suspensions peu colmatantes dans des applications spécifiques.

En effet, si la solution est fortement colmatante, les dépôts s'accumulent au point que les flux deviennent trop faibles pour permettre une opération à débit raisonnable [9].

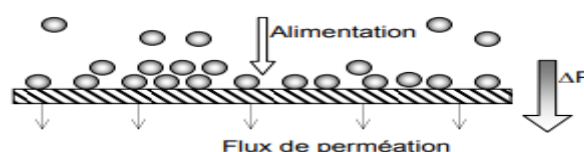


Figure I-5 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

III.2 Filtration tangentielle (cross flow)

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane à une vitesse moyenne « V », créant ainsi un gradient de cisaillement qui limite l'accumulation de matière. Lors d'une variation de pression, les espèces près de la membrane ainsi que le dépôt (lorsqu'il se forme) nécessitent un certain temps pour s'établir. Durant cette phase transitoire, on observe une décroissance du flux (Figure I-6). Un état d'équilibre peut ensuite être atteint, conduisant à une stabilisation du flux en régime stationnaire. Cette technique est largement utilisée dans l'industrie car, une fois le régime établi (ce qui peut prendre de quelques minutes à quelques heures), elle permet de maintenir un flux de perméation relativement constant [9].

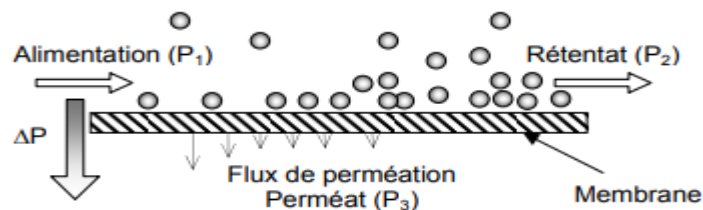


Figure I-6 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle

IV Phénomène limitante de Transfert de matière

IV.1 Polarisation de concentration

Quand un gradient de pression est appliqué à une solution proche d'une membrane, le solvant traverse la membrane et le soluté qui n'est pas perméable s'accumule près de la surface de la membrane, dans la couche limite, et un gradient de concentration se forme (figure I-7). On désigne ce phénomène par le terme de polarisation de concentration. L'expression suivante représente le flux de solvant à travers la membrane, influencé de manière significative par le phénomène de polarisation de concentration (voir équation 1) [9].

$$J_w = K \ln C_m - K \ln C_b \quad (1)$$

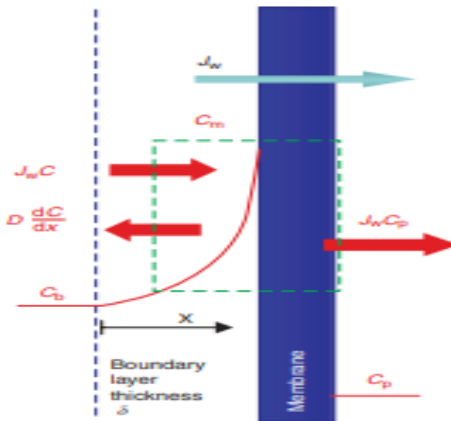


Figure I-7 : Phénomène de polarisation de concentration

IV.2 Colmatage

Le colmatage représente l'un des obstacles majeurs à l'adoption des membranes dans presque toutes leurs applications. Il s'agit d'une détérioration réversible ou irréversible de la membrane, provoquée par des interactions physiques et/ou chimiques entre celle-ci et les éléments présents dans les solutions d'alimentation [9].

Il peut être perçu comme une réduction de la surface active de la membrane, ce qui entraîne une diminution du flux en dessous de sa capacité théorique. Suite à cette altération, la membrane nécessite un remplacement ou un nettoyage (figure I-8) [14].

*Mécanismes de colmatage :

- ❖ Bouchage totale des pores de la membrane.
- ❖ Blocage partiel des pores (adsorption des particules par les pores).
- ❖ Blocage interne des pores.
- ❖ Formation d'un cake sur la surface de la membrane [9, 11, 15].

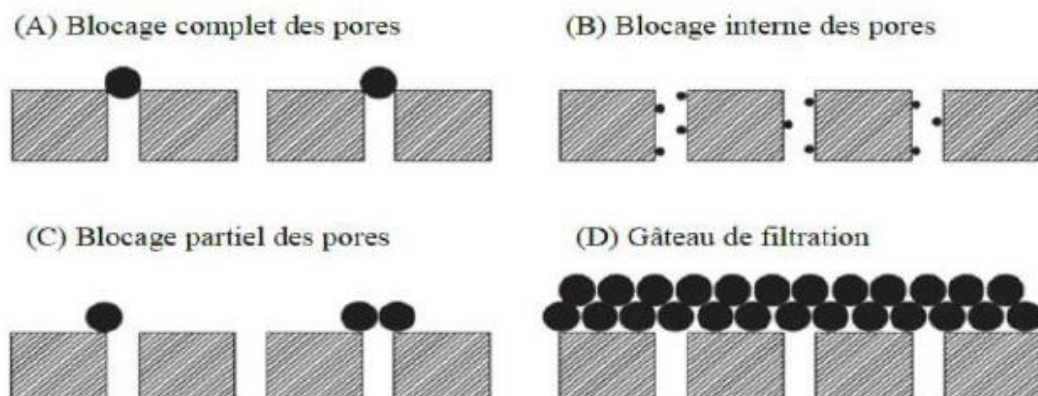


Figure I-8 : Mécanismes de colmatage

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

* Type de colmatage :

En fonction de la nature du colmatant, on distingue les types de colmatage suivant :

- Bio-colmatage (formation de biofilms).
- Colmatage par substances colloïdales.
- Colmatage par précipitation de sels solubles [13].

V Nettoyage de la membrane

V.1 Rinçage vers l'avant

Les membranes sont lavées avec de l'eau d'alimentation ou du perméat, et l'eau s'écoule dans la même direction que lors de la filtration. Le débit est plus élevé que pendant la phase de production, ce qui génère des turbulences et entraîne l'élimination des particules capturées à la surface des membranes. Cependant, les particules piégées dans les pores de la membrane ne sont pas éliminées, seul un rinçage « vers l'arrière » permet leur élimination (Figure I-9) [16].

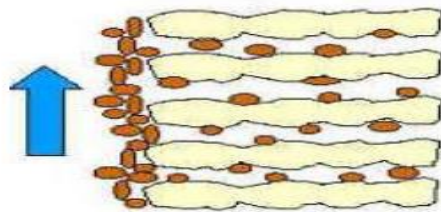


Figure I-9 : Rinçage vers l'avant

V.2 Rinçage vers l'arrière

Le processus de filtrage s'effectue dans le sens opposé. Le perméat est soumis à une pression du côté de l'alimentation du système avec un débit qui double celui utilisé pendant la filtration. Si ce rinçage n'est pas suffisant, un nettoyage à l'aide des produits chimiques s'impose. Au cours d'un nettoyage chimique, les membranes sont immergées dans une solution de javel, de peroxyde d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique. Les membranes sont d'abord immergées dans la solution pendant quelques minutes, puis un rinçage (à l'avant ou à l'arrière) est effectué pour éliminer les impuretés (Figure I-10) [14, 16].

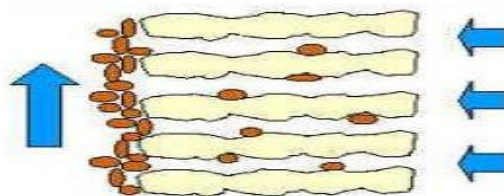


Figure I-10 : Rinçage vers l'arrière

Chapitre 1 : Revue sur la nanofiltration

V.3 Rinçage air/eau

Il s'agit d'une procédure de lavage « vers l'avant » qui consiste à injecter de l'air dans le tuyau d'alimentation. Avec l'utilisation de l'air (tout en maintenant une vitesse d'eau constante), on arrive à un système de nettoyage nettement plus turbulent (Figure I-11) [14].

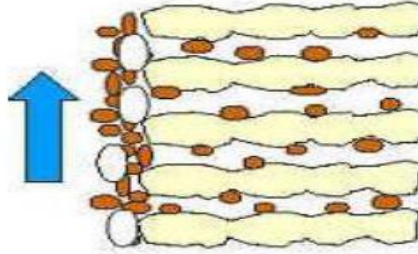


Figure I-11 : Rinçage (air/eau)

V.4 Nettoyage chimique

Si le nettoyage physique ne suffit pas, on a besoin d'un nettoyage chimique. Ce processus requiert l'ajout des produits chimiques spécifiques notamment [11, 16, 17] :

- Les solutions acides telles que l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO₃) sont performantes pour l'élimination des sels de calcium (carbonate et phosphate) ainsi que des oxydes métalliques.
- Les agents alcalins sont efficaces pour nettoyer la silice, les colloïdes inorganiques ainsi que divers types des accumulations biologiques/organiques (exemples ; les acides gras et les acides humiques).
- Les tensioactifs sont composés de molécules partiellement solubles dans l'eau et partiellement solubles dans l'huile. Ce sont des agents nettoyants efficaces, ils utilisent leur forte capacité d'adsorption pour éliminer les salissures des surfaces des membranes, ils émulsionnent les huiles et ils solubilisent les salissures hydrophobes en les incorporant dans des micelles.
- On peut utiliser des nettoyants enzymatiques sur les membranes qui n'acceptent pas les températures élevées, les substances chimiques fortes ou les niveaux de pH extrêmes.

Chapitre 2 : Lanthane

Chapitre 2 : Lanthane

I Introduction

Compte tenu de leurs nombreuses applications industrielles, les métaux lourds et les terres rares sont considérés comme essentiels pour l'industrie. Lorsqu'ils sont libérés dans l'environnement sans traitement, ils s'accumulent dans les sols et les eaux. À terme, la concentration en métaux lourds et en terres rares augmente dans les sols ainsi que dans les organismes humains et animaux [2].

Ainsi, les métaux lourds recouvrent certains éléments du tableau périodique possédants un poids atomique élevé (supérieur à 20 g/mol) et une densité supérieure à 5 g/cm³[18]. Ils se composent essentiellement de trois catégories : les métalloïdes, les métaux de transition, ainsi que les lanthanides et actinides [18].

Beaucoup de travaux qui ont porté sur l'extraction de lanthane par différentes techniques, à partir d'une solution synthétique en utilisant des tensioactifs types ; liquides ioniques [19–22], mais très peu d'entre eux se sont focalisés sur la récupération du lanthane en utilisant la technologie membranaire.

II Lanthane

II.1 Description

Le lanthane, un métal de couleur gris-blanc a été découvert en 1839 par *Carl Gustav Mosander en Suède*, il appartient à la série des lanthanides, ductile et malléable.

Dans les 14 éléments qui suivent, les nouveaux électrons ajoutés à la périphérie de l'atome se placent dans la couche 4f, qui est cachée par les électrons des couches plus éloignées du noyau. Cela démontre que les propriétés chimiques restent constantes au sein de la famille des lanthanides, allant du Z=57 au Z=71 [23]. La figure I-12 montre un échantillon de la blende du lanthane.



Figure I-12 : Blende du lanthane

Chapitre 2 : Lanthane

II.2 Propriétés

Ce métal a tendance à s'oxyder et à se ternir au contact de l'air. Il se trouve parmi les éléments les plus réactifs de la série des lanthanides, en interagissant avec l'eau pour produire une libération d'hydrogène.

Cet élément réagit également avec les oxydants et s'enflamme aisément. Il est assez répandu dans la nature, occupant le 28ème rang en termes d'abondance. Sa configuration électronique est $[Xe] 5d^1 6s^2$, et sa densité s'établit à 6,18. Le tableau I-1 présente les caractéristiques essentielles du lanthane [23].

Tableau I-1 : Les propriétés physico-chimiques du lanthane

Nom	Lanthane
Symbole	La
Nombre atomique	57
État de la matière	Solide
Masse volumique	6,145 g·cm ⁻³ à 25 °C
Masse molaire	138,905 47 g.mol ⁻¹
Rayon atomique	195 pm
Rayon de covalence	207 ± 8 pm
Point d'ébullition	3 464 °C
Point de fusion	920 °C
Energie de première ionisation	539 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1098 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	1840 kJ.mol ⁻¹

II.3 Application

- La production de batteries rechargeables à base d'hydruure métallique de nickel-lanthane [24].
- Les alliages utilisés dans les pierres à briquet.
- Dans le secteur de la santé, ils se présentent sous forme de comprimés à mâcher pour les patients souffrants d'insuffisance rénale chronique [2].
- Des isotopes radioactifs de lanthane ont également été employés dans le traitement contre le cancer [25].
- Les ions de lanthane sont utilisés comme indicateurs biologiques pour les ions Ca²⁺ [26].

Chapitre 2 : Lanthane

- Les catalyseurs à base de lanthane sont employés dans la synthèse organique grâce à leurs caractéristiques intrinsèques et leur activité notable [27].
- Le lanthane est également largement utilisé en optique, notamment dans la production de certains types de verres optiques présentant des caractéristiques réfractives spécifiques, ce qui se traduit par un indice de réfraction élevé. Ces verres sont employés dans la fabrication de lentilles et d'appareils photo de haute gamme [23, 28].

II.4 Toxicité

II.4.1 L'impact sur la santé

Les ions de lanthane (La^{3+}) sont absorbés en très petites quantités dans l'intestin humain et sont généralement dangereux et toxiques. Sur le lieu de travail, il faut être prudent, car des vapeurs et des gaz peuvent être inhalés avec l'air, cela peut provoquer une embolie pulmonaire, en particulier en cas d'exposition prolongée. En bref, lorsqu'il s'accumule dans le corps humain, il constitue une menace pour le foie et le système nerveux central [29, 30].

II.4.2 L'impact sur l'environnement

De nombreuses industries productrices d'essences (catalyseurs pour le craquage, additifs) rejettent du lanthane et des terres rares dans l'environnement. Dans les environnements aquatiques, le lanthane cause des dommages aux membranes cellulaires des daphnies (*Daphnia*), qui sont essentielles en tant que source de nourriture pour les poissons lorsque la concentration dépasse 57 $\mu\text{g/l}$.

L'accumulation de ce matériau dans l'environnement et les eaux contribuera à sa concentration accrue chez l'homme, les animaux et dans le sol [23].

Pour les animaux vivant dans l'eau, le lanthane peut endommager les membranes cellulaires et affecter négativement la reproduction et le fonctionnement du système nerveux. À des concentrations élevées, le lanthane peut causer des dommages aux espèces végétales sensibles. Dans le sol, la solubilité et sa disponibilité pour les plantes sont affectées par le taux d'application et les propriétés du sol [31].

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

I Introduction

Les plans d'expériences sont les plus appliqués dans le secteur industriel et les laboratoires de recherche. Ils offrent la possibilité d'une modélisation efficace d'un phénomène aléatoire, souvent complexe, en utilisant un nombre minimal d'essais. Ainsi, ils s'inscrivent dans une démarche continue d'amélioration de la qualité et de la productivité [32].

Les plans d'expériences font partie des méthodes statistiques qui permettent de saisir et de mesurer l'influence de divers facteurs sur les résultats d'une expérience. Ils impliquent la réalisation d'une série de tests au cours desquels on ajuste ces paramètres afin d'identifier la meilleure approche pour obtenir le résultat souhaité. Elle offre ensuite la possibilité de construire un modèle représentant le phénomène étudié [33].

II L'intérêt des plans d'expériences

L'intérêt de la stratégie des plans d'expériences est d'assurer les conditions requises pour atteindre la précision optimale tout en réduisant le nombre d'essais au minimum [34].

Parmi les avantages de cette stratégie :

- La réduction du nombre d'essais, ce qui va impliquer une économie d'argent et de temps.
- Le pouvoir d'étudier un grand nombre de facteurs.
- Trouver les interactions entre les facteurs.
- Modéliser la réponse étudiée.
- Avoir une précision optimale des résultats.
- Connaitre le facteur qui a un grand impact sur la réponse [18].

La méthode choisie devrait faciliter l'interprétation des résultats et minimiser le nombre des essais sans toutefois sacrifier la qualité, plus d'informations avec le moins d'essais [34].

III Concept fondamental des plans d'expériences

III.1 La réponse

La chose qui marque ou intéresse l'expérimentateur lorsqu'il réalise une expérience c'est l'observation ou le résultat calculé d'une étude, Cette grandeur s'appelle la réponse. Elle dépend d'un ou de plusieurs facteurs (figure I-13) [35].

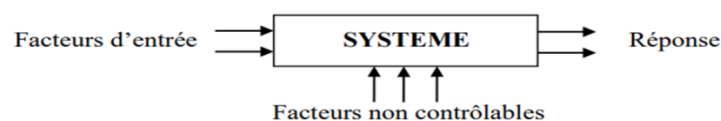


Figure I-13 : Schématisation d'un dispositif expérimental

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

III.2 Les facteurs

Un facteur est une variable nécessairement contrôlable, capable d'influencer la réponse observée. La distinction fondamentale entre la notion classique de variable et celle de facteur réside dans l'exigence qu'un facteur qui puisse être ajusté facilement [34].

III.3 Domaines d'un facteur

Un facteur varie entre deux niveaux : un niveau bas (-1) et un niveau haut (+1). Le domaine d'un facteur représente toutes les valeurs qui s'étendent du niveau inférieur (-1) au niveau supérieur (+1) (figure I-14) [34].

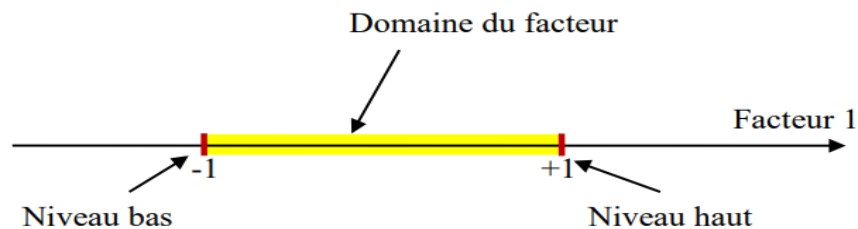


Figure I-14 : *Domaine de variation du "facteur", représentant toutes les valeurs situées entre le niveau bas et le niveau haut*

III.4 Espace expérimental

On utilise un espace bidimensionnel pour illustrer l'espace expérimental. Lorsque l'expérimentateur souhaite comprendre l'impact de deux facteurs sur une réponse, ceux-ci sont symbolisés par des axes gradués et orientés. Le second axe est disposé orthogonalement au premier. Dans un système de coordonnées cartésiennes, le premier axe correspond au facteur 1 et le second au facteur 2. L'espace expérimental comprend alors tous les points du plan « facteur 1 × facteur 2 », chacun représentant une expérience possible (figure I-15) [34].

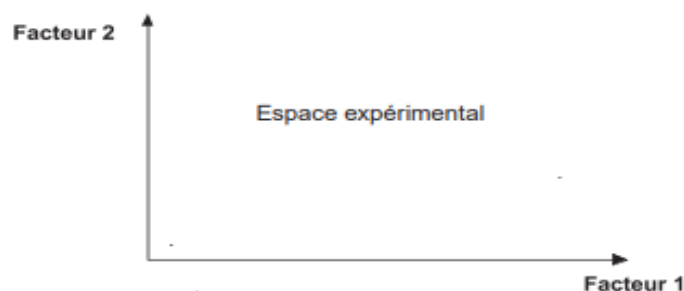


Figure I-15 : *Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux*

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

III.5 Domaine d'étude

En pratique, l'expérimentateur choisit une portion de l'espace expérimental pour mener sa recherche. Cette zone spécifique de l'espace expérimental est considérée comme le domaine d'étude (figure I-16). Ce dernier est déterminé par les niveaux supérieurs et inférieurs de chaque facteur. Chaque point dans le domaine d'étude représente une expérience distincte et bien définie [34].

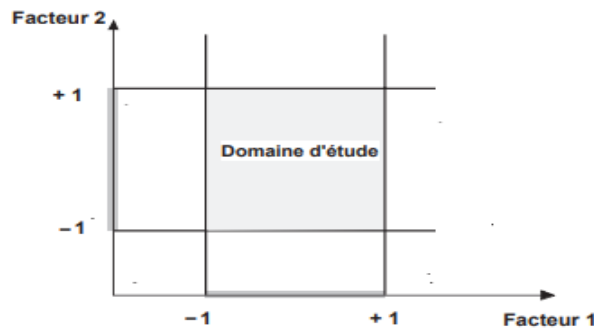


Figure I-16 : Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs

III.6 Variables codées

Lorsqu'on attribue la valeur -1 au niveau bas d'un facteur et la valeur $+1$ au niveau haut, on effectue deux modifications importantes, on déplace l'origine des mesures et on change l'unité de mesure. Ces deux modifications entraînent l'introduction de nouvelles variables, connues sous le nom de variables centrées réduites (v.c.r) : centrées pour signifier le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité. On utilise également le terme de variables codées ou d'unités codées (voir figure I-17) [34].

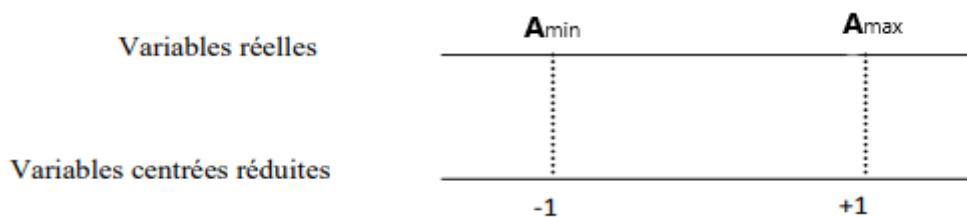


Figure I-17 : Variables centrées réduites

Le passage des variables d'origine A aux variables codées X , et inversement, est donné par l'équation 2 :

$$X = (A - A_0)/P_{as} \quad (2)$$

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

III.7 Matrices d'expériences

La matrice d'expérience c'est une construction mathématique qui illustre l'ensemble des expériences à réaliser présentée sous une forme codée. Elle dispose de N lignes correspondant au nombre d'expériences et de K colonnes pour le nombre de variables [36].

III.8 Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur X représente la variation de la réponse Y lorsque X change d'une valeur à un niveau (-1) à une autre valeur à un niveau (+1), tel que montré dans la figure I-18. D'après le diagramme des effets, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, ce qui fournit déjà quelques indications [36].

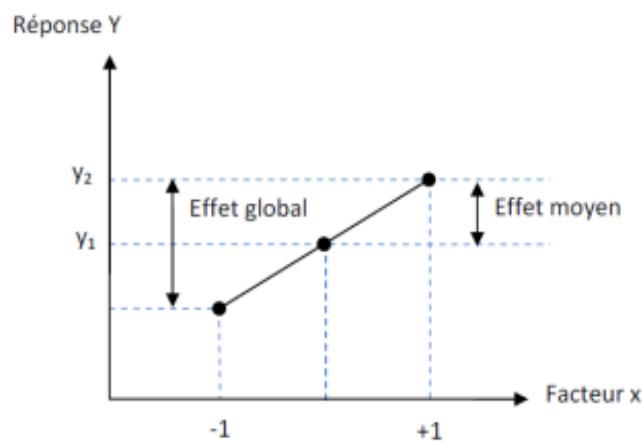


Figure I-18 : Effet d'un facteur

III.9 Effet d'interaction

Tout comme pour les effets principaux, la Figure I-19 démontre également les effets des interactions sur un graphique. On observe une interaction lorsque les deux droites ne sont pas parallèles [37].

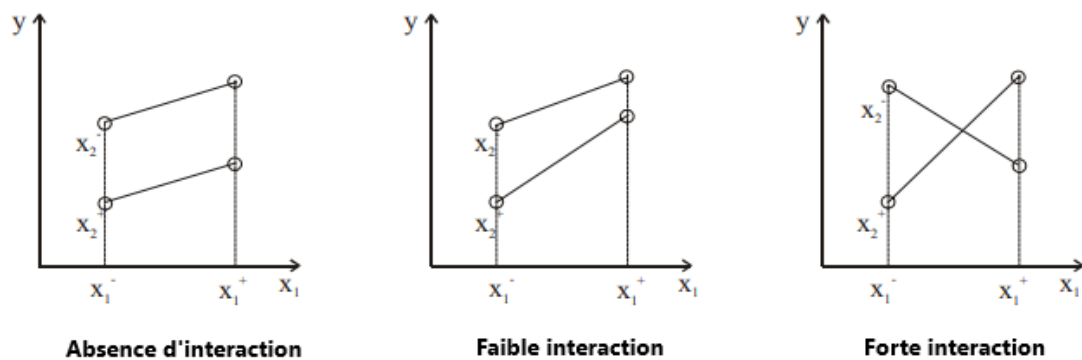


Figure I-19 : Interaction des facteurs x_1 et x_2 dans les trois cas

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

III.10 Surface des réponses

Le diagramme de surfaces des réponses est un graphique en trois dimensions en forme de grille qui sert à démontrer les changements de la réponse et à identifier une zone du domaine expérimental où la réponse est intéressante (Figure I-20). L'axe horizontal illustre l'étendue de variation de deux facteurs, tandis que l'axe vertical présente la réponse issue du modèle en fonction de cette variation. Toute variable additionnelle au-delà de deux facteurs est maintenue à un niveau constant [38].

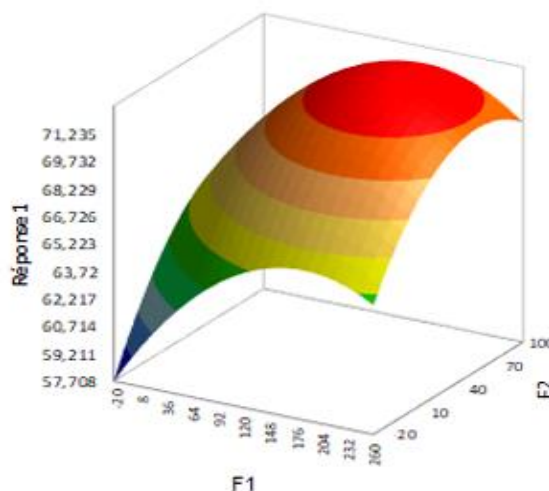


Figure I-20 : Surface des réponses

IV Notion de modélisation mathématique

Lorsqu'on fait une modélisation mathématique du phénomène à étudier, on a besoin d'une relation mathématique qui décrit le changement d'une réponse résultant d'une modification dans un ou plusieurs facteurs (voir l'équation 3).

$$Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (3)$$

Y : La réponse

X_1, X_2, \dots, X_n : Les facteurs.

f : Fonction mathématique qui explique les variations de la réponse selon les différentes valeurs données au X_n .

Cette fonctionnalité est bien trop ambiguë. Le développement de la série Taylor-Mac Laurin est restreint. Si l'on considère les dérivées comme des constantes, le développement se présente sous la forme d'un polynôme (équation 4) [34].

$$Y=a_0+\sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i<j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \dots + \Delta + \epsilon \quad (4)$$

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

V Différents plans d'expériences

V.1 Plan de Box – Behnken

En 1960, Box et Behnken ont proposé ces plans qui permettent de construire directement des modèles quadratiques. Tous les facteurs sont à trois niveaux : -1 , 0 et $+1$. Ces plans sont simples à appliquer et offrent la caractéristique de séquentialité. L'analyse des k premiers facteurs peut être réalisée tout en gardant la possibilité d'introduire de nouveaux facteurs sans sacrifier les résultats des expériences précédentes [34].

Les plans de Box-Behnken utilisés dans ce contexte sont des plans de surface des réponses, développés par George Box et Donald Behnken. Le nombre d'expériences N à réaliser est déterminé par l'équation 5 suivante [39] :

$$n_0 = 2n(n - 1) + r \quad (5)$$

V.1.1 Construction des plans de Box-Behnken

Le modèle Box-Behnken pour trois variables se construit sur la base d'un cube. Ce plan est élaboré sur un hypercube à quatre dimensions pour quatre facteurs. Les points d'expérimentation ne sont pas situés aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais plutôt au centre des arêtes, au milieu des faces (carrés) ou au cœur des cubes. Cette mesure entraîne une distribution uniforme de tous les points expérimentaux à la même distance du centre du domaine d'étude, que ce soit sur une sphère ou sur une hypersphère en fonction du nombre de dimensions. Des points sont ajoutés au cœur du domaine d'étude.

La figure I-21 représente le plan Box-Behnken pour trois facteurs. Le cube a 12 arêtes. Nous avons l'habitude d'attribuer généralement 3 points d'expérience (*) au centre du domaine d'étude. Le plan Box-Behnken comporte donc 12 essais, auxquels s'ajoutent 3 au centre, ce qui totalise 15 essais (voir tableau I-2) [34].

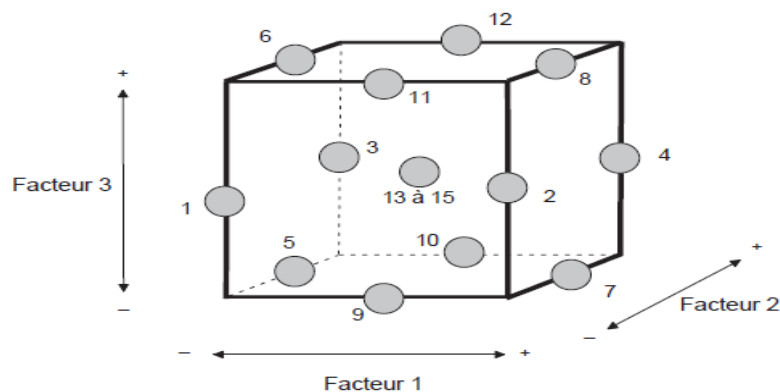


Figure I-21 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

Tableau I-2 : Matrice de Box behnken pour 3 facteurs

N° d'essais	Facteur A	Facteur B	Facteur C
1	1	0	-1
2	1	-1	0
3	1	1	0
4	1	0	1
5	0	-1	-1
6	0	1	-1
7*	0	0	0
8*	0	0	0
9*	0	0	0
10	0	-1	1
11	0	1	1
12	-1	0	-1
13	-1	-1	0
14	-1	1	0
15	-1	0	1

V.1.2 Propriétés des plans de Box-Behnken

- Pour chaque facteur, trois niveaux sont nécessaires : -1, 0 et 1, afin de garantir l'orthogonalité.
- Ils ont la caractéristique de séquentialité.
- Les plans de Box-Behnken sont isovariants pour 4 et 7 facteurs, tandis que les autres sont presque isovariants.
- À l'exception de $n = 3$ et $n = 11$, les plans d'expériences de Box-Behnken peuvent être divisés en blocs orthogonaux.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont plus faibles que les erreurs expérimentales [40].

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

V.1.3 Les Avantages des plans de Box-Behnken

- Les plans de Box-Behnken sont également des plans conçus pour l'étude des surfaces des réponses du second ordre. Ils exigent relativement peu d'essais.
- Leur principal avantage réside à éviter que les points d'expériences ne soient pas aux sommets d'un cube ou un hypercube, mais placés à la même distance du centre du domaine.
- Les plans de Box-Behnken présentent l'avantage d'être économiques, ce qui les rend particulièrement utiles lorsque les tests expérimentaux à réaliser sont coûteux [41].

V.1.4 Calcul et raffinements du modèle

V.1.4.1 Analyse de la variance

L'outil d'analyse de la variance (ANOVA) est crucial pour déterminer la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. L'analyse de la variance repose sur le calcul de l'écart total entre les diverses mesures Y_i du plan expérimental et la moyenne correspondante de ces mesures. Comme le démontre la (figure I-22), cet écart se divise en plusieurs éléments différents [42].

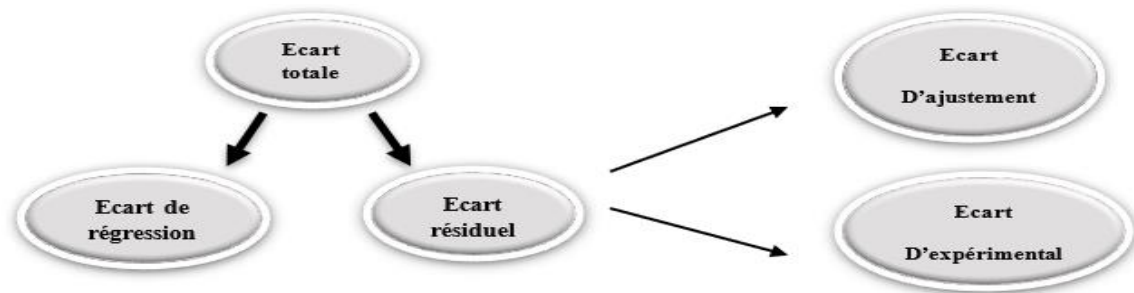


Figure I-22 : Différents écarts

Une partie de l'écart total peut être représentée par le modèle mathématique, c'est ce qu'on appelle l'écart de régression et une autre partie de l'écart total ne peut pas être modélisée, il s'agit de l'écart résiduel. C'est la différence entre la réponse obtenue expérimentalement et la même réponse simulée.

L'écart résiduel considéré comme une erreur, est donc la somme de deux éléments : l'erreur expérimentale pure σ_i correspond à l'erreur aléatoire de l'expérimentation. Cet écart est dû au fait que si l'on reproduit la même expérience plusieurs fois, on obtiendra à chaque fois une mesure y_i de valeur différente et l'erreur d'ajustement Δ_i , dû au manque d'ajustement qui correspond à un choix inadapté du type de modèle postulé.

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

L'analyse de variance complète et les différentes relations utilisées sont présentées dans le tableau I-3 [42].

Tableau I-3 : Analyse ANOVA sur l'ajustement du modèle

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté ν)	Variance (%) notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$\nu_{tot} = n-1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{\nu_{tot}}$	•	•
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$\nu_{res} = n - \nu_{modèle}$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{\nu_{res}}$	F ₁	P ₁
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$\nu_{reg} = p-1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$		
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^{n_i} (y_i^0 - \bar{Y}^0)^2$	$\nu_{exp} = n_0-1$	$V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{\nu_{exp}}$	F ₂	P ₂
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$	$V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$		

V.1.4.2 Probabilité (P)

La valeur de P est la statistique la plus importante dans le tableau de ANOVA. Cette valeur ne peut être que comprise entre 0 et 1. Si la valeur est inférieure à 0.05, on déduit que l'effet est significatif, et si elle diminue en moins de 0.01, on peut affirmer que le facteur est hautement significatif [42].

V.1.4.3 Coefficient de détermination R²

Le coefficient de détermination R² est caractérisé comme la fraction des variations de la réponse qui peut être attribuée exclusivement au modèle. On détermine ce coefficient en utilisant (l'équation6) ci-dessous :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2} \quad (6)$$

Ainsi, le R² constitue un indicateur de l'efficacité du modèle, avec des valeurs variantes entre 0 et 1. Si le chiffre est proche de 1, cela signifie que le modèle peut déterminer les valeurs des réponses mesurées. Si sa valeur est de 0, le modèle n'apporte aucune explication.

Le coefficient de détermination ajusté R²_{aju} est défini comme la fraction des variations de la réponse attribuée uniquement au modèle, en tenant compte des degrés de liberté correspondants. L'équation 7 de R²_{aju} est exprimée comme suit :

$$R_{\text{ajusté}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - y_i)^2 / (n - v_{\text{modèle}})}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{Y})^2 / (n - 1)} \quad (7)$$

Du fait de la prise en compte des degrés de liberté, on a toujours $R^2_{\text{aju}} \leq R^2$ [42].

V.1.4.4 Validation du modèle

Trois méthodes sont accessibles pour la validation du modèle :

- Test de signification globale de la régression (test de validation 1).
- L'analyse du manque d'ajustement (test de validation 2).
- L'utilisation de points tests.

❖ Test de validation 1

La qualité globale du modèle mathématique ajusté permet de déterminer si celui-ci s'adapte le mieux aux résultats des essais du plan d'expériences. On peut également appliquer le test de **Fisher-Snedecor** (F_1) pour comparer la variance due à la régression avec la variance résiduelle.

La formule du test de Fisher est :

$$F_1 = \frac{SS_{\text{reg}}/v_{\text{reg}}}{SS_{\text{res}}/v_{\text{res}}} \quad (8)$$

Pour que la régression soit significative, le rapport doit dépasser la valeur critique de Fisher à un seuil de confiance supérieur à 95% ($F_{0,05}(v_{\text{reg}}, v_{\text{res}})$) [18].

❖ Test de validation 2

Cela implique une analyse de variance (ANOVA) visant à évaluer et comparer les variances dues au manque d'ajustement, expérimentales et résiduelles.

Ces variances sont exprimées selon les relations suivantes, où v représente le nombre de degrés de liberté associés à chaque somme des carrés (**SS**) :

- Variance résiduelle : $SS_{\text{res}}/v_{\text{res}}$
- Variance expérimentale : $SS_{\text{exp}}/v_{\text{exp}}$
- Variance du manque d'ajustement : $SS_{\text{aju}}/v_{\text{aju}}$

Pour calculer la SS_{aju} (la somme des carrés de la variance due au manque d'ajustement) et v_{aju} (le nombre de degré de liberté), on a besoin de ces deux (équations 9 et 10) :

$$SS_{\text{aju}} = SS_{\text{res}} - SS_{\text{exp}} \quad (9)$$

$$v_{\text{aju}} = v_{\text{res}} - v_{\text{exp}} \quad (10)$$

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

On considère que le modèle est validé lorsque la variance due au manque d'ajustement est insignifiante ; d'une autre façon si la valeur du rapport F_2 est inférieure à la valeur critique de **Fisher** : $F_{0,05}(v_{aju}, v_{exp})$.

F_2 est exprimé par (l'équation 11) suivante [18] :

$$F_2 = \frac{SS_{aju}/v_{aju}}{SS_{exp}/v_{exp}} \quad (11)$$

❖ Validation par les points tests

Pour faire ce test il faut réaliser des expériences supplémentaires avec des points situés dans le domaine d'étude et comparer les valeurs mesurées à celles calculées par le modèle. On peut dire que le modèle est validé si les différences $(y_i - \eta_i)$ entre les valeurs mesurées y_i et calculées η_i ne sont pas statistiquement significatives.

L'ajustement du modèle est Meilleur si :

- R^2 proche de 1.
- R^2 maximum.
- Prob $F_1 < 5\%$ F_2 le plus petit possible.
- Prob $F_2 > 5\%$ F_1 le plus grand possible [18].

V.1.4.5 Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses

L'un des bénéfices principaux des plans d'expériences est la mise en évidence graphique des résultats. Il existe divers graphiques pour l'interprétation des équations liées aux modèles empiriques. Dans le cadre des plans de surfaces des réponses, ces résultats sont généralement présentés de deux façons : à travers les surfaces des réponses et les courbes iso-réponses. Une fois le modèle validé, les résultats sont illustrés sous forme de graphiques. Dans le but d'établir des courbes iso-réponses en deux dimensions (Figure I-23 (a)), on choisit simultanément deux variables, tout en gardant stables les niveaux des autres variables.

Pour représenter la réponse, les courbes iso-réponses sont améliorées d'une troisième dimension, formant ainsi des surfaces des réponses en trois dimensions (Figure I-23 (b)) qui démontrent l'évolution de la réponse en lien avec les niveaux des deux facteurs choisis [33].

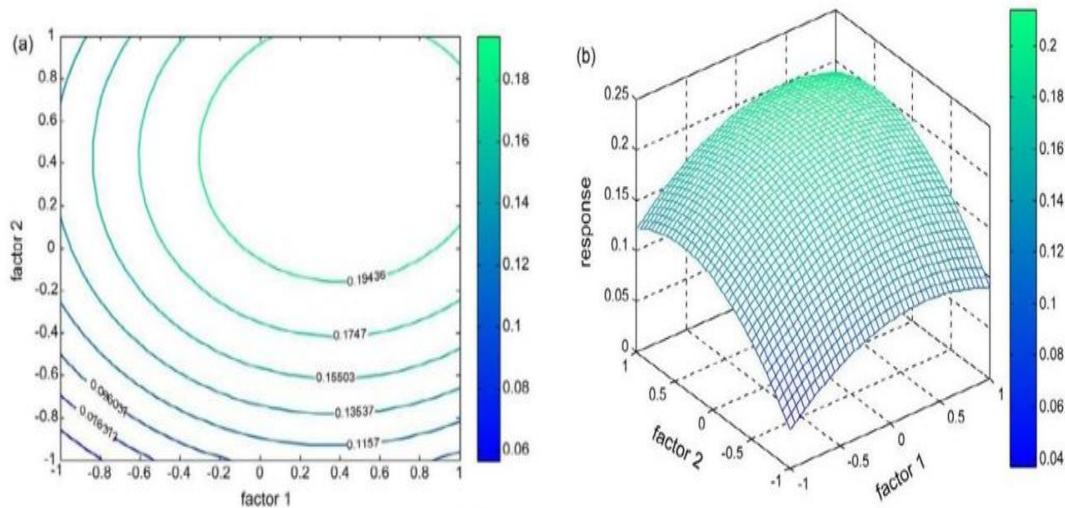


Figure I-23 : (a) Courbe d'iso-réponses et (b) surfaces des réponses

V.2 Les Plans de Taguchi

V.2.1 La méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi, développée par Dr. *Genichi Taguchi*, est une approche statistique destinée à construire des plans d'expériences. Sa principale contribution est de combiner la technologie de l'ingénierie et les données statistiques afin d'améliorer rapidement les coûts et la qualité [18, 43].

D'abord, la méthode de Taguchi a réussi à se faire une place dans le secteur industriel, spécifiquement dans l'industrie agroalimentaire. Par la suite, elle a attiré l'attention de la communauté statistique pour un développement et une recherche approfondie. Cette approche donne une valeur ajoutée aux techniques de plans d'expériences en offrant une optimisation importante pour les plans factoriels complets et fractionnaires. Elle vise essentiellement à simplifier la mise en œuvre des plans d'expériences [41].

V.2.2 La Démarche de la méthode de Taguchi

La méthode de Taguchi se décompose en 6 étapes [44, 45]:

- **Etape 1** : identification de problème à résoudre (la réponse à mesurer).
- **Etape 2** : Choix des facteurs les plus influents et de leurs modalités.
- **Etape 3** : Sélection de la matrice d'expériences appropriée du plan étudié en fonction du nombre de facteurs et de niveaux.
- **Etape 4** : Réalisation des essais et enregistrer les résultats.
- **Etape 5** : Analyse des résultats et déterminer les conditions optimales des paramètres.
- **Etape 6** : Faire un test de confirmation.

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

V.2.3 Tables de Taguchi

Taguchi propose une série de tableaux orthogonaux comportant des lignes qui indiquent les divers essais à effectuer et des colonnes représentant les facteurs et les interactions dépendamment du plan étudié. Les niveaux +1 et -1 sont remplacés respectivement par 1 et 2. Le tableau I-4 suivant représente le table $L_4(2^3)$ de Taguchi.

Tableau I-4 : Table orthogonale $L_4(2^3)$ de Taguchi

N°essais	Facteurs		
	Pression	C _{métal}	C _{sel}
1	1	1	1
2	1	2	2
3	2	1	2
4	2	2	1

V.2.3.1 Dénomination des tables

La forme qui peut être identifiée pour chaque table est : $L_g(p^f)$

Il existe 18 tables orthogonales offrant des solutions à divers problèmes industriels de contrôle qualité. Ces tables peuvent être classées en trois catégories.

- 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 : $L_4(2^3)$, $L_8(2^7)$, $L_{16}(2^{15})$, $L_{32}(2^{31})$, $L_{64}(2^{63})$, $L_9(3^4)$, $L_{27}(3^{13})$, $L_{81}(3^{40})$, $L_{36}(2^3 \times 3^{13})$, $L_{54}(2^1 \times 3^{25})$, $L_{16}(4^5)$, $L_{64}(4^{21})$, $L_{25}(5^6)$ [44].

V.2.4 Intérêts d'un plan de Taguchi

- La mise en œuvre doit être facile.
- Un nombre réduit des essais.
- La réduction des coûts permet d'évaluer plusieurs facteurs de qualité avec un nombre minimum d'essais.
- Il favorise l'analyse graphique et évite l'analyse complexe des résultats [41].

V.2.5 Les inconvénients

- La méthode de **Taguchi** a été critiquée par plusieurs statisticiens principalement en ce qui concerne les plans d'expérimentation orthogonaux (matrices orthogonales).

Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

- Une trop grande simplification apportée aux expériences pose le problème, 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" (faible résolution) [41].

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I Introduction

Ce chapitre présente la description de l'ensemble des expériences effectuées, ainsi que les méthodes d'analyse utilisées pour étudier l'impact des paramètres opératoires sur la séparation du lanthane nitrate par nanofiltration à partir d'un mélange équimolaire synthétique en présence du nickel nitrate. Les essais ont été menés sur le pilote MP72 (voir figure II-5).

II Réactifs chimiques

Les principaux produits chimiques utilisés (figure II-1) dans cette étude sont :

- Nitrate de lanthane hexahydraté « $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ » fourni par LOBA CHIMIE.
- Nitrate de nickel hexahydraté « $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ » fourni par LOBA CHIMIE.
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4) fourni par SIGMA ALDRICH.
- Arsénazo(III) disodique, fourni par CARLO ERBA.
- Acide nitrique (HNO_3) à 69 %, fourni par CHIMICALS.
- Solution tampon synthétique à un pH de 3,3.



Figure II-1 : Photos des sels métalliques et du sel de sulfate de sodium utilisés

III Appareils de mesure

Pour la réalisation des mesures, les équipements suivants ont été utilisés :

- Le pesage a été effectué par une balance analytique électronique de marque OHAUS (Figure II-2).
- Les mesures de conductimétrie ont été réalisées au moyen d'un conductimètre (marque Adwa, modèle AD3000) doté d'une électrode (Figure II-3).
- Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre muni d'une électrode combinée de type Adwa AD1030 (Figure II-4).
- Un spectrophotomètre UV-Visible, modèle Perkin Elmer Lambda 25 (figure II-8), a été utilisée pour analyser les ions de lanthane.

Partie expérimentale



Figure II-2 : Balance analytique



Figure II-3 : Conductimètre



Figure II-4 : pH-mètre

IV Procède de nanofiltration

IV.1 Etude sur pilote

IV.1.1 Fonctionnement général de pilote

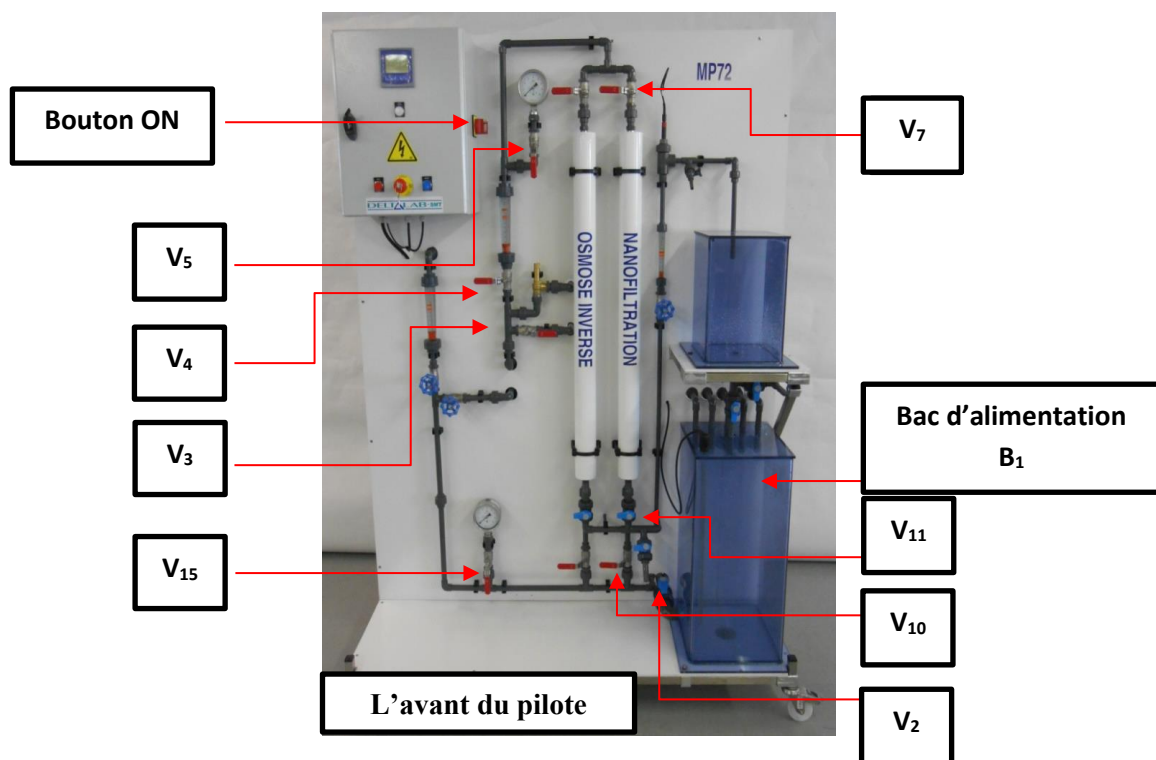
Le pilote MP72 c'est tout un circuit comprenant deux sortes de membranes, l'une pour la nanofiltration et l'autre pour l'osmose inverse, est alimenté par une pompe. Ce dispositif comprend une entrée pour la solution à traiter, une sortie pour le retentât et une autre pour le perméat. Le bac d'alimentation, dans lequel se trouve la solution à traiter, peut contenir jusqu'à 100 litres, alors que le bac de perméat a un volume maximal de 20 litres. Les deux bacs sont réalisés en polychlorure de vinyle (PVC). Avant d'être intégrée dans le circuit depuis le réservoir d'alimentation, la solution subit une filtration préalable à travers un filtre de 25 micromètres, suivi par un filtre à charbon actif de 5 micromètres. Une mesure de sécurité a été faite lorsque la solution à traiter chute en dessous d'une limite minimale du bac d'alimentation pour arrêter la pompe automatiquement.

Deux manomètres sont installés, l'un en amont et l'autre en aval des membranes, pour mesurer les pressions, et plusieurs vannes sont maintenues dans le but de modifier les conditions expérimentales en fonction des exigences (figure II-5).

- **Mise en marche de pilote**
- ❖ Vitrier la fermeture de toutes les vannes.
- ❖ Mettre en marche le pilote avec le bouton ON sur Armoire électrique de contrôle de pilote.
- ❖ Fermer la vanne d'évacuation V1.
- ❖ Remplir le bac d'alimentation B1.
- ❖ Ouvrir la vanne V2 pour mettre en ligne la cuve B1.
- ❖ Allumer la pompe (Betton bleu).

Partie expérimentale

- ❖ Ouvrir la vanne V3 délicatement pour le recyclage de la solution d'alimentation dans le bac d'alimentation.
- ❖ Ouvrir les manomètres avec les vannes V5 et V15 pour surveiller les pressions.
- ❖ Ouvrir le passage à la membrane de NF avec les vannes V7, V10 et V11.
- ❖ Ajuster les pressions par la vanne V4.
- **Pour l'arrêt du système**
- ❖ Fermer la vanne V2.
- ❖ Arrêter la pompe (bouton rouge).
- ❖ Fermer les manomètres avec les vannes V5 et V15.
- ❖ Fermer le passage à la membrane de NF avec les vannes V7 et V11 et V10.
- ❖ Fermer les vannes V3 et V4.
- ❖ Pour l'évacuation ouvrir V1.



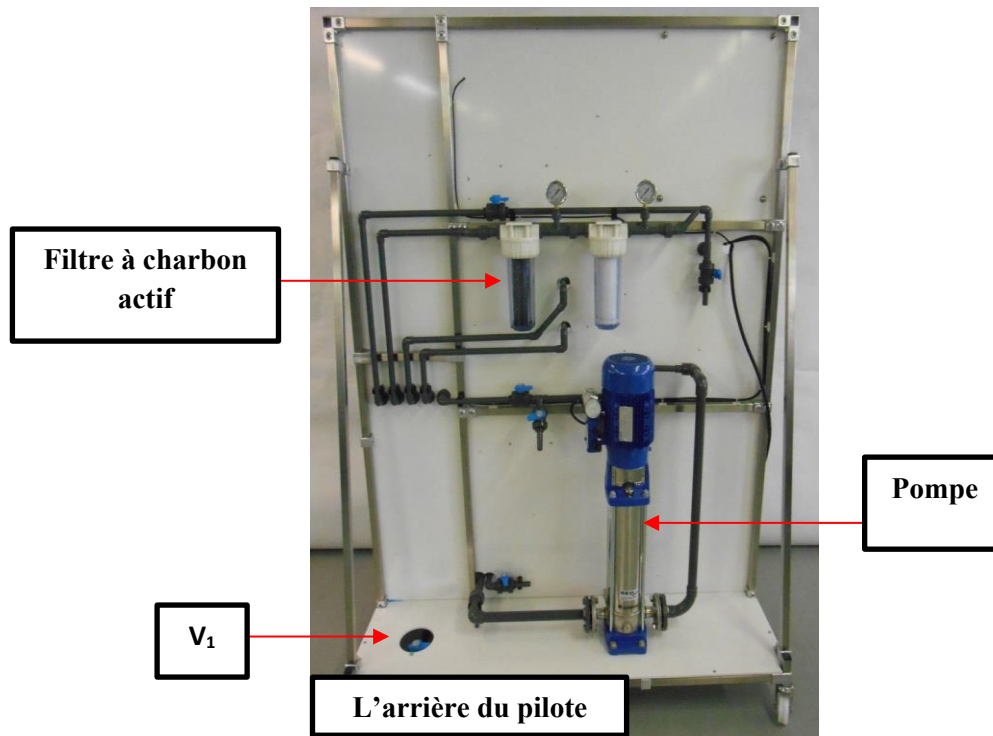


Figure II-5 : Description du pilote MP72 avant et arrière

IV.2 Description de la membrane de nanofiltration

Les membranes de nanofiltration NF270-2540 les plus employées existent sous forme spiralée. Ce sont des membranes en polyamide (PA) à couches minces (figure II-6). Elles se composent de trois couches : une couche de support en polyester (120 μm), une couche intermédiaire microporeuse en polysulfone (40 μm) et une couche barrière (couche active) extrêmement fine en polyamide (0,2 μm). Le tableau II-1 résume les caractéristiques physico-chimiques et les limites de fonctionnement de la membrane utilisée.

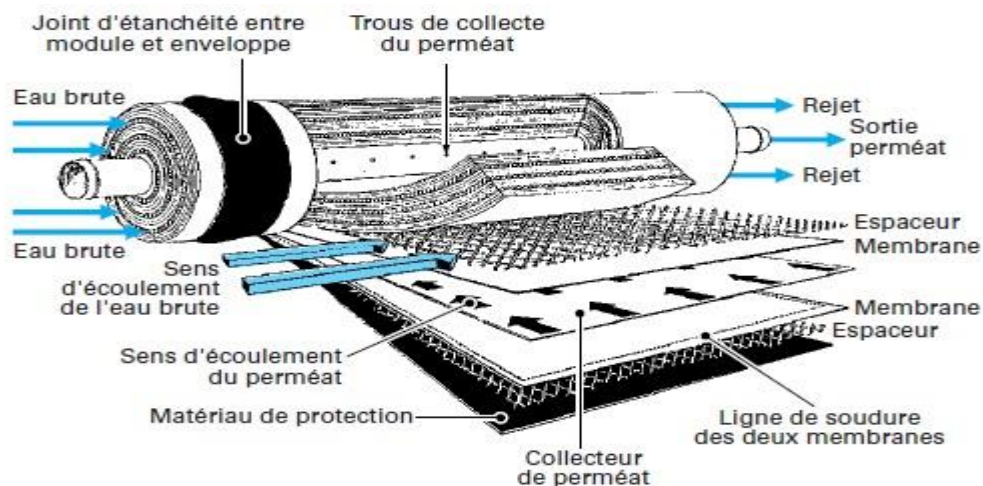


Figure II-6 : Description du module membranaire spiralée

Partie expérimentale

Tableau II-1 : Performances et conditions d'utilisation de membrane de nanofiltration

Nanofiltration NF270-2540		
Caractéristiques physiques	Longueur (mm)	1016
	Diamètre (mm)	61
	Poids (kg)	1,8
	Surface (m ²)	2,6
	Epaisseur (µm)	300
Limites de fonctionnement	Pression maximale d'utilisation	41 bars
	Température maximale d'utilisation	45 °C
	Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm
	Turbidité maximale à l'entrée	1 NTU
	Plage de pH admissible	2- 11
	Débit maximal d'alimentation	1,4 m ³ /h
	Débit de production (15%)	396 L/h
	Taux moyen de rejet en sel	> 97 %
Conditions standard d'utilisation à 25°C, pH=8		
Concentration à l'alimentation NaCl (MgSO ₄)	2000 ppm	
Pression d'alimentation	4,8 bars	
Taux de récupération	15%	

V Réalisation des expériences de nanofiltration

Des expériences de nanofiltration ont été effectués sur des solutions aqueuses synthétiques équimolaires de lanthane (III) et nickel (II) nitrates en absence et en présence du sel des sulfates de sodium, à partir des volumes de 35 litres dans un milieu acide à pH=2,8 (l'ajustement de pH avec l'acide nitrique (HNO₃)). Les concentrations des mélanges d'ions métalliques sont $7,2 \cdot 10^{-4}$, $14,4 \cdot 10^{-4}$ et $21,6 \cdot 10^{-4}$ mol/l. C'est l'équivalent respectivement à 100, 200 et 300 ppm pour le lanthane et 48, 84 et 126 ppm pour le nickel, tandis que les quantités du sel ajoutées sont 0, 10,6571 et 21,3143g. Les solutions sont préparées avec l'eau distillée (pH ~ 7 et T=23,1°C) dont la conductivité est de l'ordre de 28,9 µS/cm.

Toutes les expériences ont été réalisées en mode continu (recyclage totale) avec le retour de retentât et du perméat dans le bac d'alimentation pour garder une concentration constante.

Partie expérimentale

Après un temps de fonctionnement, les échantillons de perméat et d'alimentation sont prélevés pour être analysés par l'UV-visible.

Dans les expériences de l'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant (eau distillée), la pression transmembranaire est variée de 1 à 12 bars. Alors que les autres conditions opératoires sont maintenues constantes. Dans cette expérience, on a suivi le changement de débit du perméat ainsi que la conductivité en fonction de la variation de la pression transmembranaire.

V.1 Nettoyage

Après chaque opération, la membrane est rincée à l'eau du robinet pendant 10 minutes en système ouvert afin d'éviter que la solution ne reste dans les conduites. Ensuite, elle est nettoyée avec de l'acide nitrique (HNO_3) dilué pendant 20 minutes en système fermé. La membrane est ensuite rincée à l'eau distillée pendant environ 15 minutes en système fermé. Le flux d'eau est vérifié avant chaque nouvelle expérience pour garantir que la perméabilité et les caractéristiques de la membrane restent constantes durant toute l'opération. Il faut noter que pour mener à bien l'expérience, il est nécessaire de savoir manipuler le pilote. Donc les instructions données précédemment sont indispensables.

VI Méthodes d'analyse

VI.1 Dosage par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse quantitative et qualitative, qui implique la mesure de l'absorbance ou la densité optique d'une substance spécifique, généralement en solution. Selon la loi de Beer-Lambert (équation 12), plus la concentration de l'échantillon est élevée, plus il absorbe la lumière dans les limites de proportionnalité établies.

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon lc \quad (12)$$

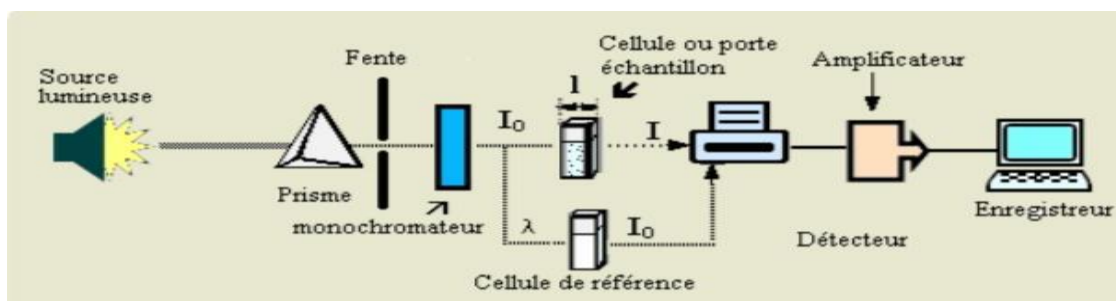


Figure II-7 : Schéma d'un appareil UV-Visible

Partie expérimentale

VI.2 Dosage par complexométrie visible du lanthane (III)

Le dosage des ions métalliques de lanthane(III) est effectué par spectrophotométrie UV-visible (figure II-8) en utilisant le réactif arsénazo(III) qui forme un complexe stable de couleur mauve avec les ions de lanthane. L'absorbance de ce complexe est mesurée à une longueur d'onde spécifique de 660 nm.

Pour analyser les échantillons contenant du lanthane, les préparations suivantes sont réalisées :

L'échantillon : 100 μL de la solution de lanthane + 100 μL d'arsénazo(III) + 2 mL de solution tampon (pH = 3,3).

Référence (blanc) : 100 μL d'eau distillée + 100 μL d'arsénazo(III) + 2 mL de solution tampon (pH = 3,3).

La préparation des solutions nécessaires pour le dosage des ions Lanthane (III) par l'arsénazo (III) consiste à introduire 0,0820 g d'arsénazo(III) dans une fiole jaugée de 100 ml, complétée avec de l'eau distillée pour obtenir une concentration de 10^{-3} M.

La solution tampon est préparée en dissolvant 77,085 g d'acétate d'ammonium dans 500 ml d'eau distillée à laquelle on ajoute de l'acide chlorhydrique à 5 M pour atteindre un pH tampon de 3,3. Enfin, on complète avec de l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.



Figure II-8 : Spectrophotomètre UV-Visible

VII Modélisation par des plans d'expériences

La modélisation de la rétention du La(III), par la technique de nanofiltration, est réalisée par l'étude des trois plans d'expériences suivants : Plans factoriels 3^3 , Box Behnken et Taguchi à trois facteurs (la pression transmembranaire (X1), la concentration du métal (X2) et la concentration du sel (X3) et trois niveaux (-1, 0, +1). Ceci a eu lieu en fonction des résultats de la rétention. Le choix des facteurs était en fonction des travaux ultérieurs. La rétention est prise

Partie expérimentale

comme réponse. Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont représentés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Les facteurs et leurs niveaux correspondants

Facteurs	Symbole	Niveaux		
		-1	0	+1
Pression transmembranaire, ΔP (bars)	F ₁	2	4	6
Concentration de La ³⁺ , C _M (ppm)	F ₂	100	200	300
Concentration du sel, C _{Sel} (ppm)	F ₃	0	305	610

Résultats et Discussions

Résultats et Discussions

I Introduction

Suivant la bibliographie, très peu de travaux qui ont porté sur la modélisation de la récupération du lanthane via la technologie membranaire notamment la nanofiltration. Les modèles considérés dans le raffinement statistique de nos résultats expérimentaux à savoir les plans factoriels de base 3^3 , de Box-behnken et ceux de Taguchi vont nous permettre d'apporter des conclusions fondamentale (plan de base 3^3) et industrielle. Les résultats trouvés serviront à prévoir la rétention maximale du La(III) y compris les conditions optimales de travail ainsi que les facteurs contrôlables au niveau de l'industrie.

II Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant

Il est crucial de réaliser cette étude afin d'évaluer les performances de la membrane de nanofiltration NF270-2540 utilisée dans le processus de séparation des ions métalliques. La perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane au solvant (eau distillée) a été déterminée à l'aide de l'équation de *Darcy* (Équation 13).

$$Jv = Lp(\Delta p - \sigma\Delta\Pi) \quad (13)$$

Comme les expériences ont été menées avec des solutions diluées, la pression osmotique ($\Delta\Pi$), étant faible, peut être négligée. La figure III-1 montre la variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire dans l'intervalle de proportionnalité (domaine de linéarité). Les résultats montrent que, quelle que soit la solution étudiée, le flux de solvant augmente linéairement avec la pression appliquée, conformément à la loi de *Darcy* modifiée (équation 14).

$$Jv = Lp\Delta p \quad (14)$$

Donc, la perméabilité hydraulique (L_p) de la membrane au solvant sera égale à la pente de la droite obtenue et dont la valeur atteint $1,700.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}.\text{bar}^{-1}$.

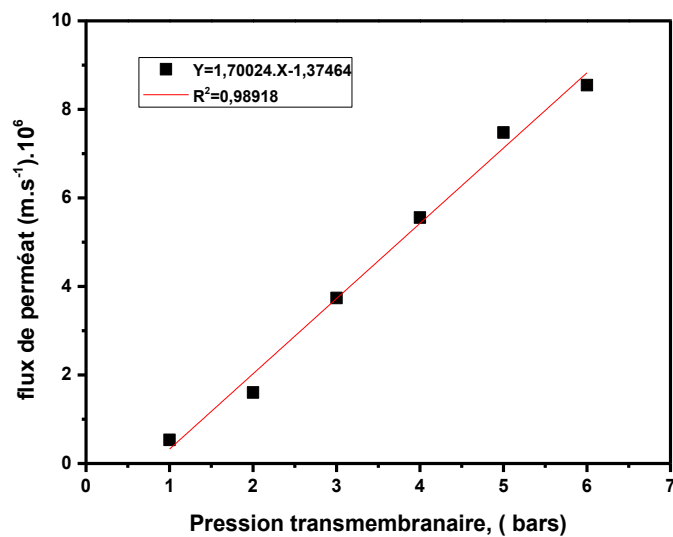


Figure III-1 : Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire

III Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques

Dans le cadre de l'étude de la perméabilité de la membrane aux différentes solutions métalliques de La(III) et Ni(II), nous avons suivi l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire. Les résultats sont illustrés dans la figure III-2.

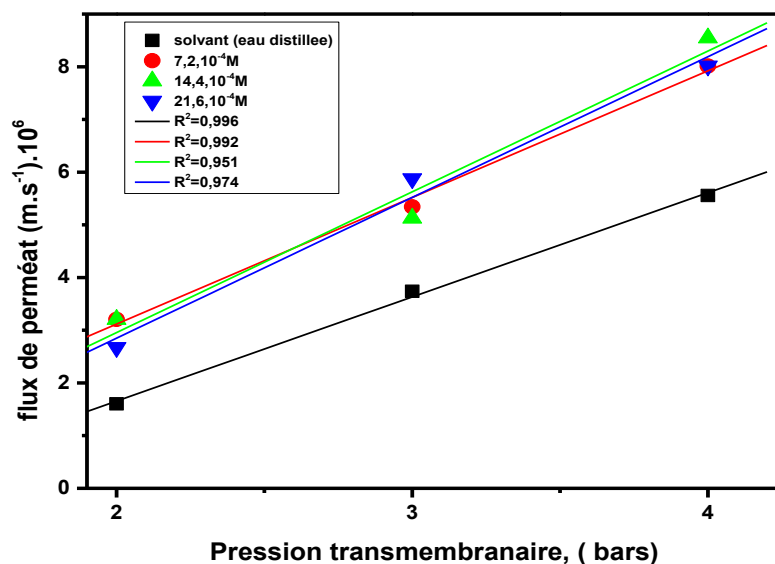


Figure III-2 : Evolution des flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire des trois solutions métalliques dans un milieu acide (pH=2,80)

Résultats et Discussions

Pour le calcul de la perméabilité de la membrane aux différentes solutions métalliques en milieu acide (pH = 2,80), la méthode appliquée est la même que celle utilisée pour le calcul de la perméabilité au solvant, les résultats sont montrés dans le tableau III-1 suivant :

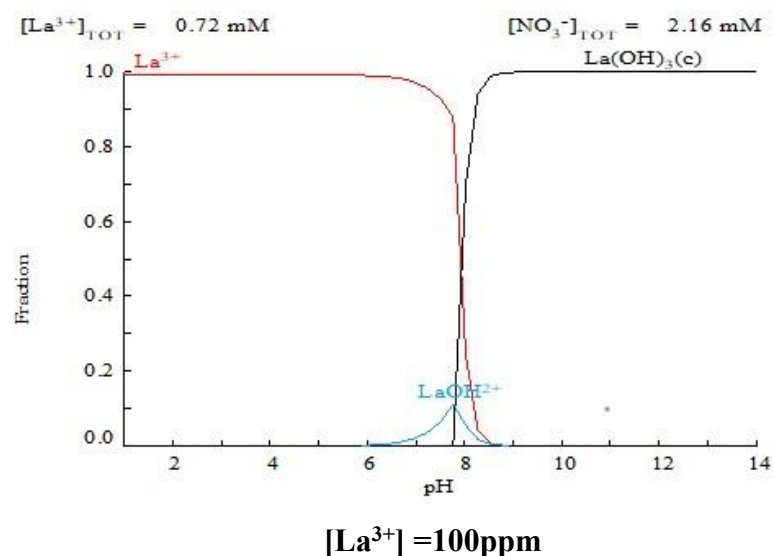
Tableau III-1 : Les perméabilités hydrauliques de la membrane pour les trois solutions et pour l'eau distillée

[La(III)], ppm	100	200	300	Eau distillée
Perméabilité $L_p \cdot 10^6 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$	2,40	2,67	2,67	1,70

IV Étude de prédominance des espèces du lanthane nitrate par MEDUSA

L'objectif de cette étude est de déterminer le comportement des espèces chimiques susceptibles de se former à partir des nitrates de lanthane en milieu aqueux à différents pH. Ce travail a été effectué à l'aide du logiciel MEDUSA (Make Equilibrium Diagramm Using Software Application, version gratuite). Les résultats de simulation de prédominance des espèces de La(III) sont données dans la figure III-3. L'étude est faite pour trois concentrations différentes.

Le logiciel MEDUSA montre que le lanthane se présente majoritairement sous sa forme libre (La^{3+}) dans la plage de pH allant de 1 à 7. Au-delà de ce dernier, il précipite sous forme de $\text{La}(\text{OH})_3$. Une autre espèce, telle que $\text{La}(\text{OH})_2^+$, peut également apparaître à un pH de 6,5.



Résultats et Discussions

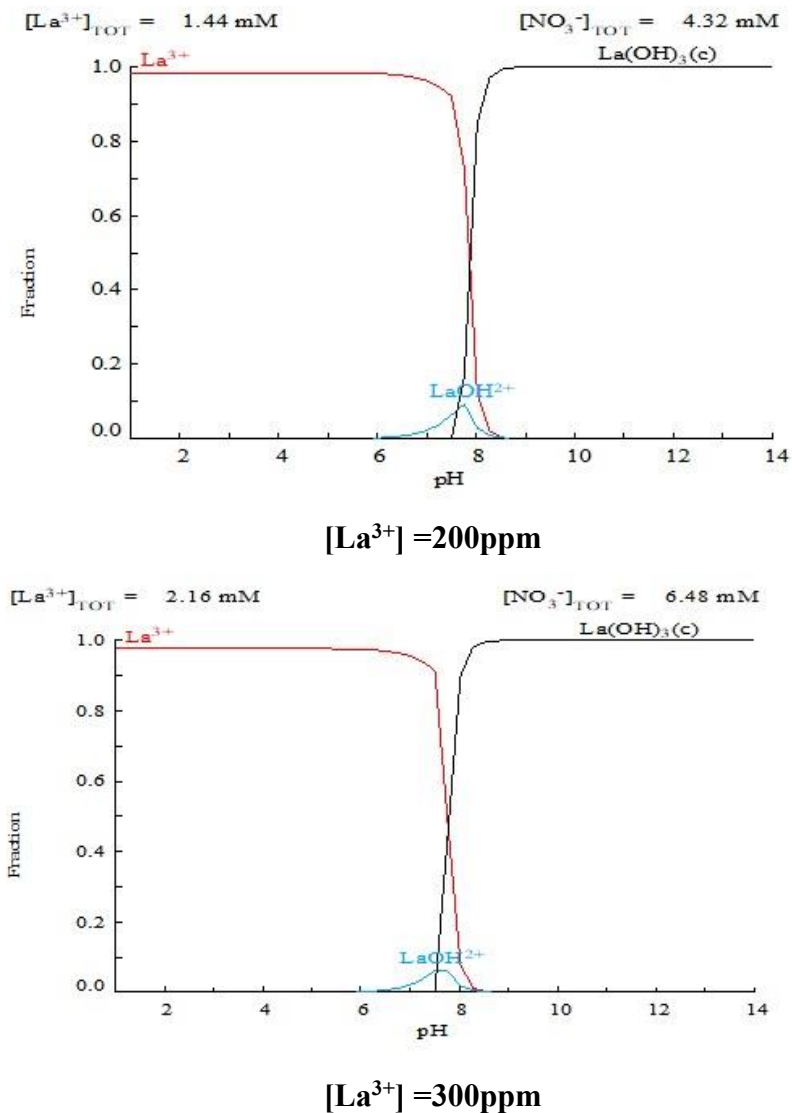


Figure III-3 : *Prédominance des espèces du lanthane (III) en fonction de pH par MEDUSA pour trois concentrations différentes*

V Etude de prédominance des espèces du lanthane nitrate par CHEAQS

La prédominance des espèces chimiques des nitrates de lanthane a été étudiée à l'aide d'un autre logiciel de simulation semi-empirique CHEAQS (Chemical Equilibrium in Aquatic System, version gratuite), afin de raffiner les résultats précédents. L'analyse a été réalisée pour les trois solutions étudiées, sur un intervalle de pH de 1 à 14. Les résultats sont présentés respectivement dans les figures III-4, III-5 et III-6. D'après ces figures, on observe que le nitrate de lanthane est principalement présent sous sa forme libre La^{3+} pour des pH variant de 1 à 6, indépendamment de la concentration initiale. Cette forme est majoritaire à (99,7 %) à partir d'une concentration initiale de 100 ppm. Une autre espèce, telle que $[La(NO_3)]^{2+}$, bien que minoritaire, se forme en milieu acide, atteignant un maximum de 1,63 % à 300 ppm et à

Résultats et Discussions

pH = 4. Les autres espèces hydroxylées du lanthane, notamment $[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{La}(\text{OH})_2]^+$, $\text{La}(\text{OH})_3$ et $[\text{La}(\text{OH})_4]^-$, commencent à se former à partir d'un pH neutre et deviennent progressivement dominantes en milieu basique. Chacune atteint son maximum à différents pH : $[\text{La}(\text{OH})]^{2+}$ à pH 9 avec 39,33 %, $[\text{La}(\text{OH})_2]^+$ à pH 10 avec 52,96 %, $\text{La}(\text{OH})_3$ à pH 11 avec 60,21 %, et $[\text{La}(\text{OH})_4]^-$ à pH 14 où elle prédomine largement avec 99,86 %.

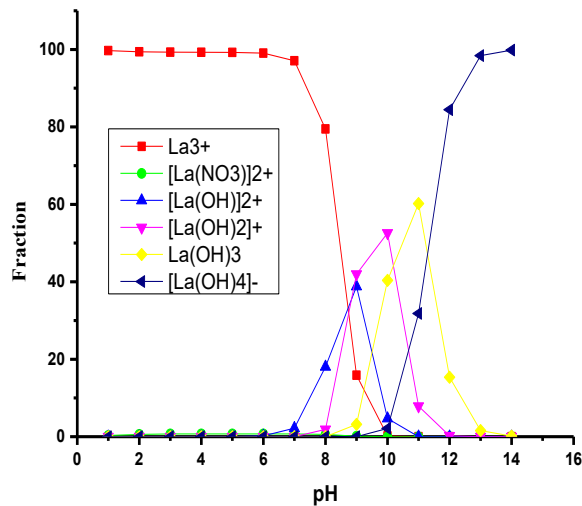


Figure III-4 : Fraction d'espèces du La (III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
 $[\text{La}(\text{III})] = 100\text{ppm}$

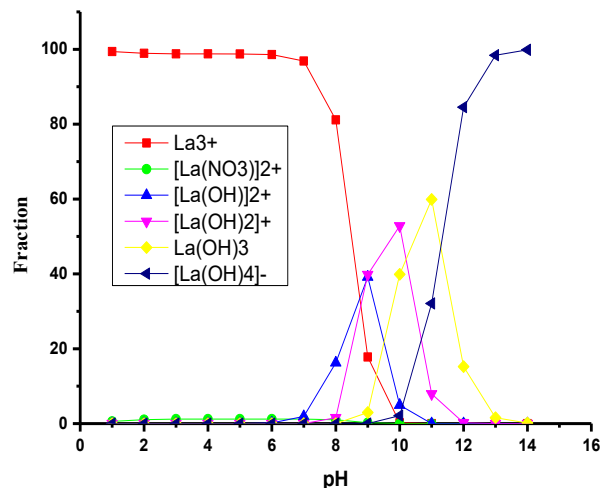


Figure III-5 : Fraction d'espèces du La (III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
 $[\text{La}(\text{III})] = 200\text{ppm}$

Résultats et Discussions

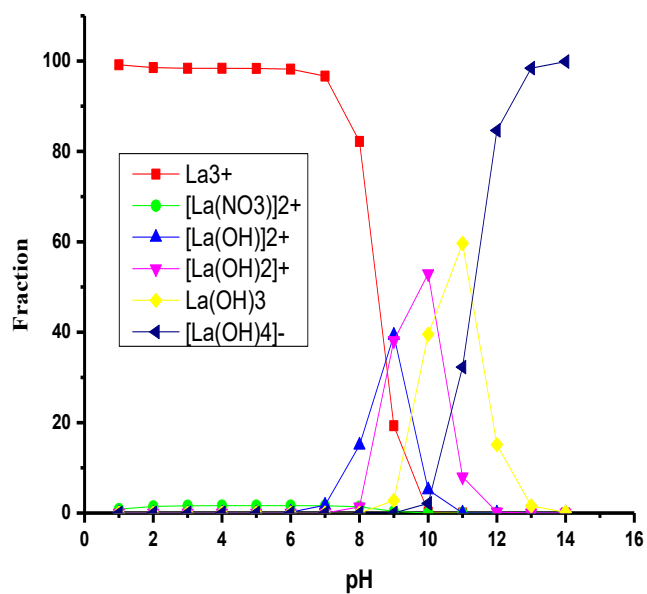


Figure III-6 : Fraction d'espèces du La (III) en fonction du pH, donnée par CHEAQS
 $[La(III)] = 300ppm$

Résultats et Discussions

VI Méthodologie des plans d'expériences

Partie A : Modélisation par plans factoriels de base 3³

I Introduction

La méthodologie des plans d'expériences a été utilisée pour déterminer les rétentions des ions métalliques de lanthane(III) nanofiltrés. Dans notre étude, une série de 27 expériences a été réalisée selon un plan factoriel de base 3³, en faisant varier trois facteurs clés : à savoir la pression transmembranaire (F₁), la concentration des ions métalliques de La³⁺ (F₂) et la concentration du sel de Na₂SO₄ (F₃). Trois niveaux de variation pour chaque paramètre ont été pris en compte, comme résumé dans le tableau II-2. Les résultats de la modélisation nous ont permis de prédire les rétentions. Les plans d'expériences permettent d'organiser plus efficacement les essais qui accompagnent la recherche scientifique ou les études industrielles.

La relation qui lie ces trois paramètres est la réponse : $Y = f(F_1, F_2 \text{ et } F_3)$ ou la réponse est la rétention des ions de lanthane.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation (équation 15), dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable P, C_M, C_{Sel} respectivement en variables réduites (X₁, X₂, X₃). En effet, chaque variable varie dans l'intervalle des niveaux de -1, 0 et +1 (voir tableau II-2).

$$X_1 = (A - A_0)/\text{Pas} \quad (15)$$

Ce plan est défini par un modèle mathématique polynomial de **Taylor** reliant la réponse Y aux facteurs X₁, X₂, X₃ selon l'équation 16.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \quad (16)$$

Avec :

- a₀, a₁, a₂, a₃, a₁₂,...: coefficients du modèle mathématique postulé, sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

II Matrice d'expériences

La matrice des expériences du plans factoriel entrepris ainsi que les résultats de la nanofiltration des ions de La(III) sont dans le tableau III-2.

Résultats et Discussions

Tableau III-2 : Les résultats de la nanofiltration des ions de La(III) en fonction du plan d'expériences

N° d'exp	Facteurs			R%(La ³⁺)
	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	97,12
2	-1	-1	0	95,25
3	-1	-1	1	96,22
4	-1	0	-1	95,07
5	-1	0	0	95,16
6	-1	0	1	95,51
7	-1	1	-1	90,05
8	-1	1	0	92,77
9	-1	1	1	92,19
10	0	-1	-1	96,74
11	0	-1	0	95,84
12	0	-1	1	94,42
13	0	0	-1	96,67
14	0	0	0	96,91
15	0	0	1	94,49
16	0	1	-1	98,44
17	0	1	0	95,30
18	0	1	1	96,02
19	1	-1	-1	97,82
20	1	-1	0	96,88
21	1	-1	1	98,94
22	1	0	-1	97,25
23	1	0	0	95,57
24	1	0	1	98,04
25	1	1	-1	100
26	1	1	0	98,03
27	1	1	1	97,45
28,29 et 30*	0	0	0	96,25/96,99/97,49

*Trois expériences supplémentaires au centre du modèle (0, 0, 0) pour le calcul de la variance, tests de Student et de Fisher.

Résultats et Discussions

III Interprétation des résultats

Les calculs des effets principaux et des interactions et leur impact sur le modèle de base choisi, sont donnés dans la (figure III-7). De cette dernière, on remarque que le facteur pression transmembranaire est le plus important des autres facteurs à savoir les concentrations du métal et de sel. Alors que les effets de la concentration métallique et de la concentration du sel sont pratiquement similaires. Leurs signes négatifs montrent qu'il faut aller vers les bas niveaux afin d'augmenter la rétention des ions de lanthane. C'est un résultat important notamment à l'échelle industrielle où on cherche à diminuer davantage les réactifs utilisés pour réduire le prix de revient du procédé de nanofiltration et pour répondre à l'environnement, et aussi aux conditions hydrométallurgie (faible concentration).

En effet, l'interaction entre la pression transmembranaire et la concentration du La(III) est très importante par rapport à celle entre la pression transmembranaire et la concentration du sel. Par contre l'interaction entre la concentration du La(III) et la concentration du sel est très faible, voire même négligeable.

Le résultat de l'interaction tertiaire entre les trois facteurs est prévisible car la théorie montre que toutes les interactions d'ordre supérieur ou égal à trois sont négligeables. On remarque que seul l'effet quadratique du sel qui est prononcée.

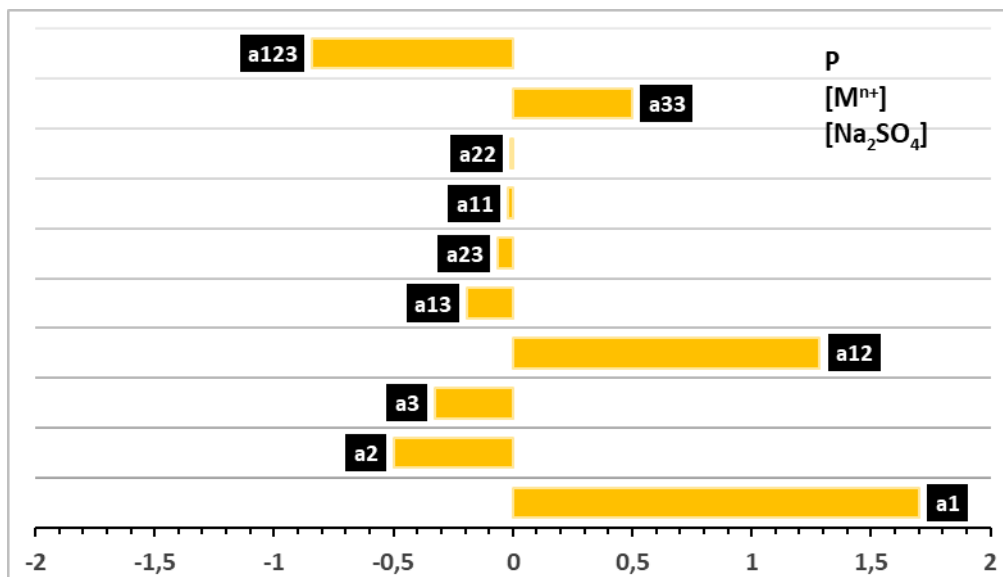


Figure III-7 : Présentation graphique des coefficients de modèle

D'autre part, l'équation du modèle précitée (16) devient sous la relation suivante (équation 17) :

$$R (\%) = 95.75 + 1.703X_1 - 0.499X_2 - 0.327X_3 + 1.286X_1X_2 - 0.193X_1X_3 - 0.061X_2X_3 - 0.839X_1X_2X_3 - 0.018X_1^2 - 0.008X_2^2 + 0.501X_3^2 \quad (17)$$

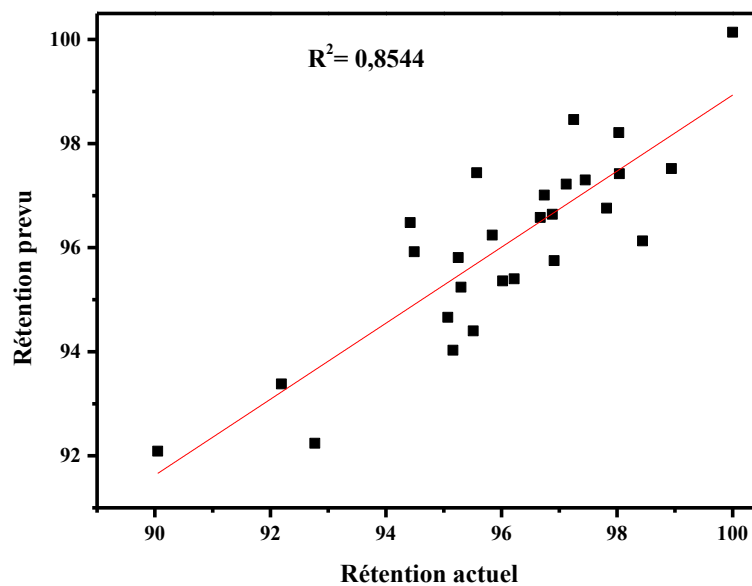


Figure III-8 : Les valeurs actuelles et prévues de la rétention de La(III)

D'après la figure III-8, on remarque que la régression des valeurs prévues (équation 17) et celles actuelles, à la ligne de 45° degrés montre une grande fluctuation. Ces données ne peuvent pas s'aligner à 45° ce qui montre que les plans factoriels 3^3 ne peuvent pas décrire nos résultats expérimentaux avec justesse et précision. Pour cela, nous devons raffiner au maximum le modèle en question.

IV Raffinement statistique

IV.1 Test de Student et Analyse de la Variance (ANOVA)

Les résultats préliminaires issus de la modélisation de nos expériences de nanofiltration de La(III) suivant le plan d'expériences entrepris 3^3 sont examinés en utilisant l'analyse de la variance et les différents outils statistiques (Tests de Student et Fisher). Et ce afin de valider le modèle choisi et déterminer les conditions idéales de la nanofiltration de La(III). Pour cela, trois expériences supplémentaires au centre du modèle (0, 0, 0) ont été réalisées (tableau III-2). Le raffinement statistique est conduit avec un risque de 5% ($\alpha = 0,05$) d'où la confiance est de 95% ($1 - \alpha$). Alors, les résultats sont regroupés dans le tableau III-3.

Résultats et Discussions

Tableau III-3 : Raffinement statistique des données de la nanofiltration de La(III)

Caractéristiques	Symbole/équations	Valeurs
Nombre de paramètres	F	3
Nombre de niveau	L	3
Nombre d'essais expérimentaux	N	27
Nombre de tests au point (0,0,0)	n	3
Modèle de variance	ν	2
Le rendement moyen à (0,0,0) : valeur arithmétique	$Y_0 = \sum Y_{oi}/3$	96,91
Variance aléatoire	$S^2 = \sum (Y_{oi} - Y_0)^2/\nu$	0,39
La racine carrée de la variance	S	0,62
Variance de chaque coefficient (individuelle)	S_i	0,119
Facteur de risque (choisi arbitrairement)	α	0,05
Facteur t-test de Student	t_ν	4,303 ^a
Erreur moyenne sur la valeur du coefficient	$\Delta a_i = \pm t_{\nu, \alpha/2} S/N^{0.5}$	$\pm 0,52$
Nombre de coefficients restants	F	4 ^b
Réponse du modèle au centre (0,0,0)	$a_0(Y_{000})$	95,75
Ecart expérimental	$d = Y_0 - Y(0,0,0) = Y_0 - a_0$	$\pm 1,156$
Erreur absolue sur l'écart	Δd	$\pm 1,632$
Le rendement moyen de 27 essais	$Y_m = \sum Y_i/27$	96,08
Variance résiduelle	$S_r^2 = \sum (Y_i - Y_m)^2/(N - F)$	4,91
Degré de liberté	ν_1	2
Degré de liberté résiduelle	ν_2	3
Test observé de Fisher	$F_{obs} = S_r^2/S^2$	12,61
Loi de Fisher-Snedecor	F_{α, ν_1, ν_2}	5,79 ^c

^aTables de Student avec deux degrés de liberté à une fiabilité de 95% $t_{crit}(2; 0,05)$.

^b Après suppression des coefficients les moins significatifs.

^c les tableaux Fisher-Snedecor.

Résultats et Discussions

Au vu des valeurs de la variance σ (0,62) et au test de Student (0,52), tous les coefficients dont la valeur absolue est inférieure à 0,52 seront négligés. La valeur calculée du test de Fisher (12.61) est supérieure à celle donnée par les tables Fisher-Snedecor (5.79), ceci montre l'exactitude du modèle choisi en parallèle de la justesse obtenue par le test de Student. Ce compromis est toujours cherché dans la modélisation.

Ainsi, l'équation 17 avec les valeurs codées devient sous la forme suivante (équation 18) :

$$Y(\%) = 95.75 + 1.703X_1 + 1.286X_1X_2 - 0.839X_1X_2X_3 \quad (18)$$

Après raffinement statistique, le facteur pression transmembranaire demeure toujours très important par rapport à la combinaison pression transmembranaire et concentration du métal. Alors que l'interaction entre les trois facteurs, objet de l'optimisation, est toujours négligeable conformément à la théorie (figure III-9 et tableau III-4).

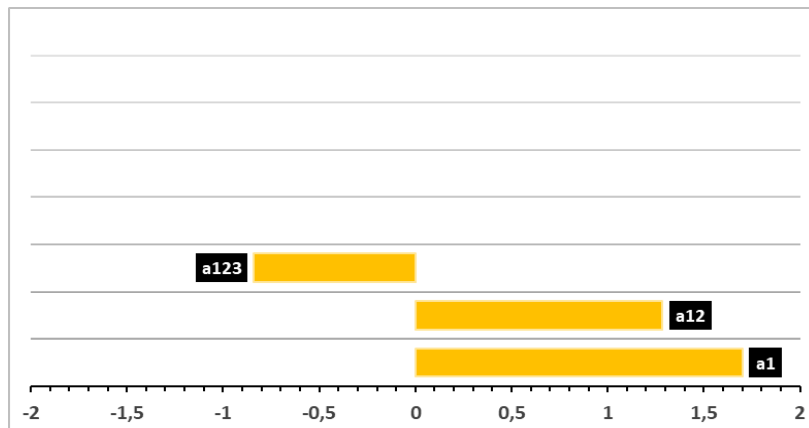


Figure III-9 : Présentation graphique des coefficients de modèle après raffinement

Tableau III-4 : Coefficients du modèle et leurs effets correspondants sur la rétention

Variable	Modèle		Effet prévu sur la rétention
	Coefficient	Valeur	
$X_0 = 1$	a_0	95,75	Capacité de rétention élevée des ions de La(III)
X_1	a_1	+1,703	(+++) Effet important de X_1
$X_1 X_2$	a_{12}	+1,286	(++) Interaction binaire favorable de X_1 et X_2
$X_1 X_2 X_3$	a_{123}	-0,839	(-) Faible interaction tertiaire entre X_1 , X_2 et X_3

V Détermination des conditions optimales

Pour observer l'effet combiné des trois facteurs (P , C_{Metal} , C_{Sel}) sur la rétention des ions de lanthane, nous avons analysé la représentation en trois dimensions et deux dimensions de la réponse (voir figures III-10a, III-10b ; figure III-11a et III-11b et figure III-12a et III-12b). Cette

Résultats et Discussions

méthode nous offre une vision plus claire de l'impact simultané de deux variables sur la rétention des ions de lanthane en fixant le troisième facteur au centre. Les figures présentent les graphiques pour les trois situations.

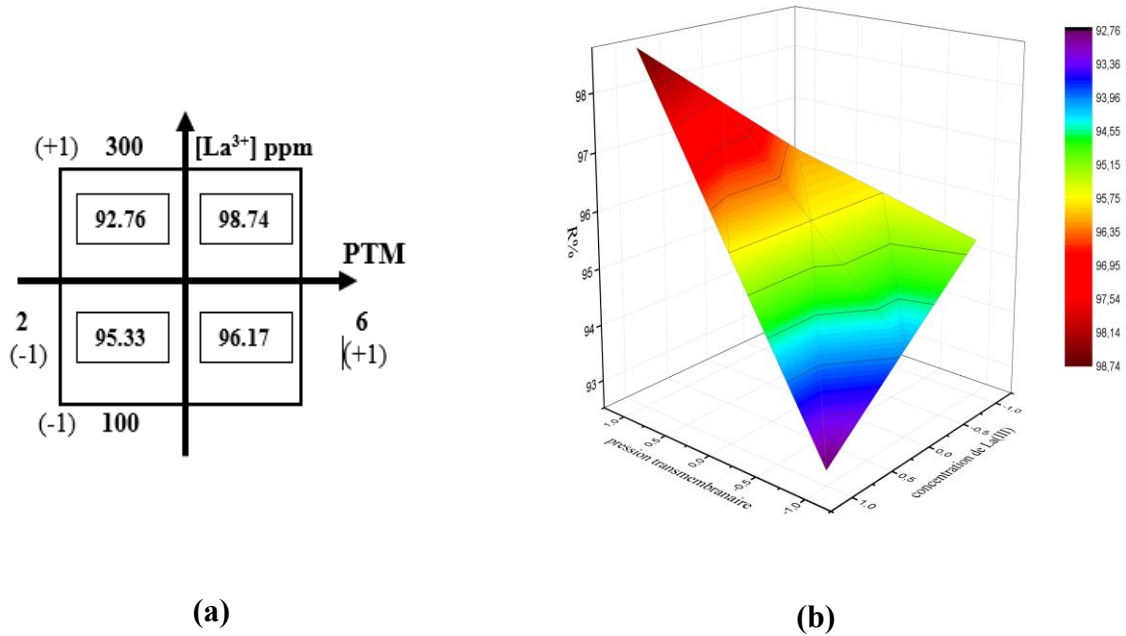


Figure III-10 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une concentration de sel fixée au centre

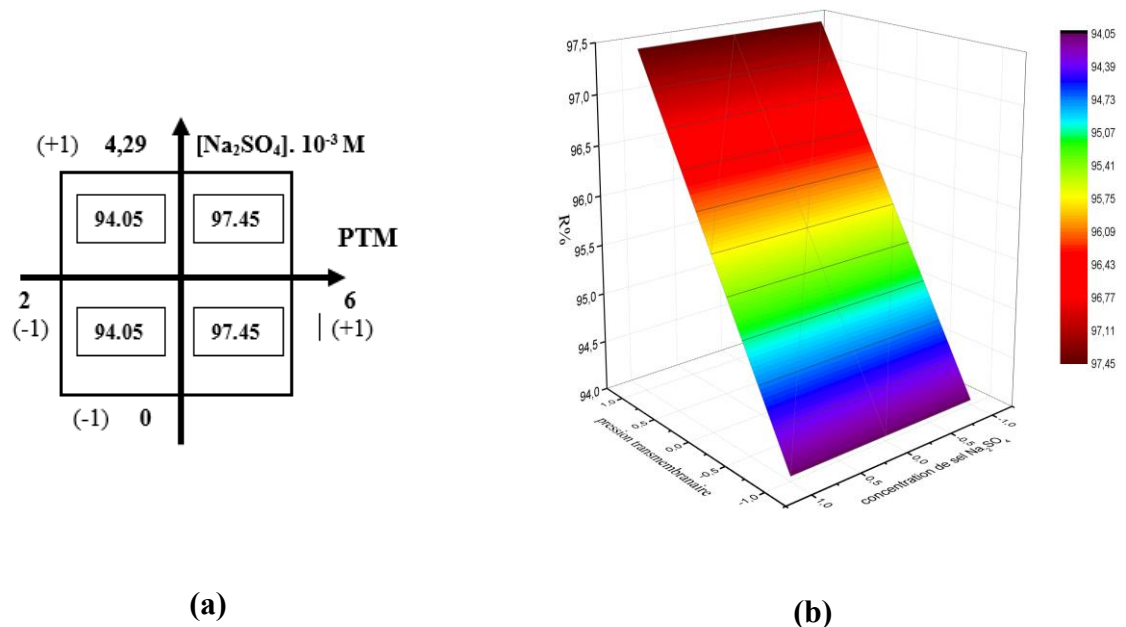


Figure III-11 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une concentration du lanthane(III) fixée au centre

Résultats et Discussions

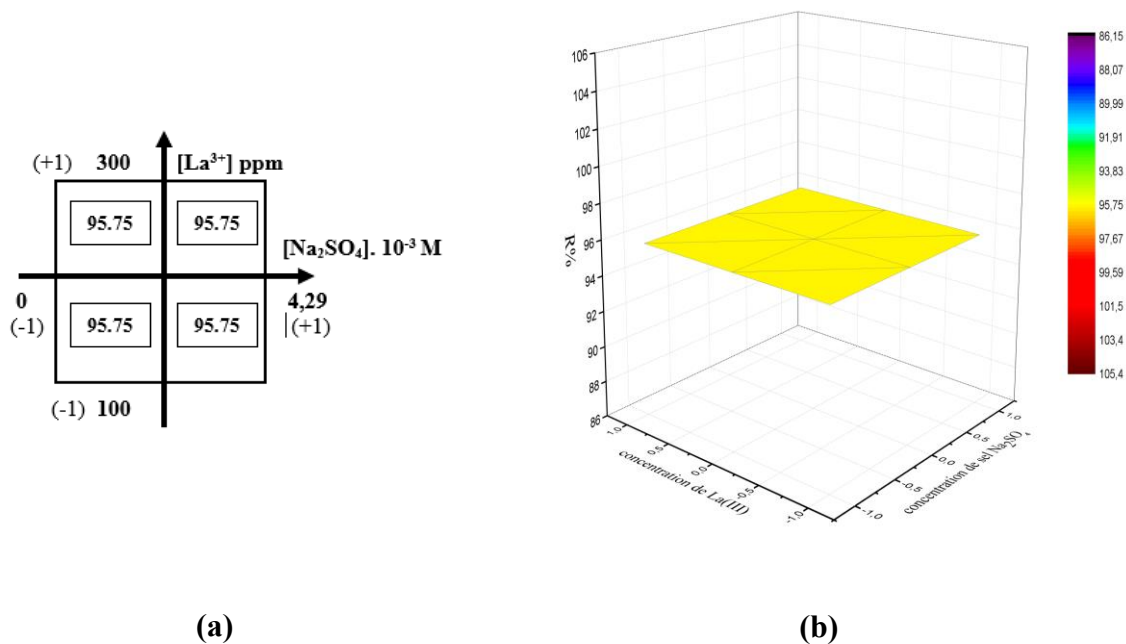


Figure III-12 : Représentation 2D (a) et 3D (b) de la rétention des ions de lanthane (III) à une pression transmembranaire fixée au centre

En effet, la rétention maximale prévue par le modèle des plans d'expériences de base 3^3 est de 98,74 % sous les conditions suivantes : Pression transmembranaire, concentration de La (III) et concentration du sel de Na_2SO_4 égales respectivement à 6 bars, 300 ppm et 75 ppm. Ce résultat est proche de celui trouvé expérimentalement (100%) en considérant l'écart expérimental ($\pm 1,15$), obtenu sous les conditions opératoires suivantes : $P = 6$ bars, $[La^{3+}] = 300$ ppm et $[Na_2SO_4] = 0$ ppm.

En conclusion, ce modèle répond favorablement au mécanisme de transfert de masse lors de la nanofiltration des ions de La(III) qui stipule que la rétention atteint le maximum en ajoutant un contre-ion volumineux et chargé tel que les ions sulfates.

La détermination de la réponse par le modèle en question apparaît plus commode par rapport à celle trouvée expérimentalement vue qu'elle fait appel à l'effet du contre-ion. Ce dernier est un paramètre primordial dans le procédé de nanofiltration. Notre résultat est plus judicieux par rapport au fondamental de la nanofiltration.

Résultats et Discussions

Partie B : Modélisation par plan de Box-Behnken

I Introduction

Dans cette partie nous sommes intéressés à la modélisation de la nanofiltration des ions de lanthane par les plans de Box-Behnken en utilisant une matrice expérimentale, appelée matrice de Box-Behnken afin de comparer les résultats et apporter plus d'informations sur le choix du modèle et prédire la réponse maximale.

En effet, les paramètres opératoires précités (voir la partie expérimentale) sont choisis comme variables indépendantes et désignées respectivement comme A, B et C. Les niveaux : bas, moyen et haut, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le tableau II-2.

Les résultats de la rétention des ions La(III) suivant la matrice expérimentale de **Box-Behnken** sont présentés dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : La matrice expérimentale de **Box-Behnken**

N° d'exp	Facteurs			R%(La ³⁺)
	X1	X2	X3	
1	1	0	1	98,04
2	1	0	-1	97,25
3	0	-1	-1	96,74
4	-1	-1	0	95,25
5	0	1	1	96,02
6	1	1	0	98,03
7	-1	0	1	95,51
8*	0	0	0	96,25
9*	0	0	0	96,99
10*	0	0	0	97,49
11	1	-1	0	96,88
12	0	-1	1	94,42
13	0	1	-1	98,44
14	-1	1	0	92,77
15	-1	0	-1	95,07

*Trois points au centre du modèle

Résultats et Discussions

II Traitement statistique

Une analyse statistique est effectuée pour estimer la fonction de réponse (rétention des ions de lanthane (III) nanofiltrés prédite par le modèle quadratique (polynôme de Taylor), qui est donné par l'équation 19.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \dots + \Delta + \epsilon \quad (19)$$

Les résultats expérimentaux sont traités à l'aide de l'analyse de la variance (ANOVA). Le modèle et ses paramètres, ainsi que les effets individuels et interactifs des facteurs sur la rétention des ions La(III) ont été évalués en déterminant les coefficients de l'équation 19. La signification statistique a été vérifiée par les tests de **Fisher** et de **Student**. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité (P-value) à un niveau de confiance de 95 % et un risque de 5 %. Enfin, des diagrammes de surface des réponses ont été tracés pour déterminer les conditions optimales de rétention en fonction des trois facteurs mis en jeu, et d'évaluer les effets individuels et interactifs des variables indépendantes.

II.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance est un outil statistique utilisé pour interpréter les données expérimentales. Elle permet d'optimiser les performances des facteurs du processus en déterminant les différences significatives entre eux. La signification a été évaluée en calculant la valeur « F-value ».

II.1.1 Modèle quadratique

Nos résultats expérimentaux du La(III) nanofiltrés sont traités par le modèle de **Box-Behnken** à trois facteurs et trois niveaux en utilisant le logiciel Design Expert 7 (version d'essai) pour vérifier la concordance de nos résultats expérimentaux avec le modèle de **Box-Behnken** utilisé. Les résultats de l'analyse initiale utilisant le modèle quadratique sont présentés dans le tableau III-6.

Résultats et Discussions

Tableau III-6 : ANOVA pour un modèle quadratique

SOURCE	SOMME DES CARRES	DEL	MOYENNE DES CARRES	"F-value"	"P-value", "Prob>F"
MODELE	24,71	9	2,75	1,61	0,3110
A-A	16,82	1	16,82	9,89	0,0255 ^a
B-B	0,49	1	0,49	0,29	0,6162
C-C	1,54	1	1,54	0,91	0,3851
AB	3,29	1	3,29	1,94	0,2228
A-C	0,031	1	0,031	0,018	0,8985
B-C	2,500E-003	1	2,500E-003	1,469E-003	0,9709
A ²	1,15	1	1,15	0,67	0,4489
B ²	1,42	1	1,42	0,83	0,4030
C ²	0,049	1	0,049	0,029	0,8721
Résiduel	8,51	5	1,70		
Lack of fit	7,73	3	2,58	6,62	0,1341
Erreur pure	0,78	2	0,39		
Total corrigé	33,21	14			

Déviation Standard (DS) =1,30 ; Moyenne (centre)=96,34 ; Variation du coefficient (VC) =1,35% ; R²=0,7439 ; R²ajusté=0,2828 ; R²prévu= -2,7761 ; précision adéquate=4,427 ;
^a : variable significative.

Tableau III-7 : Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert)

Corrélation	R ²	R ² ajusté	R ² prévu
La	0,7439	0,2828	-0,7761

D'après l'analyse de la variance (tableau III-6), les résultats de l'analyse statistique de la rétention des ions lanthane sont incohérents avec la matrice empirique de Box-Behnken utilisant le modèle quadratique. Seul le paramètre pression transmembranaire qui apparait significatif.

Aussi, le coefficient de corrélation des données expérimentales trouvé par le modèle quadratique est faible. De même le coefficient de corrélation prévu est négatif montrant ainsi l'impossibilité de la régression des données expérimentales (Voir tableau III-7).

Résultats et Discussions

Ceci sera suivi d'un raffinement statistique pour optimiser davantage le modèle, déterminer les coefficients et prédire la rétention maximale y compris les conditions optimales de nanofiltration.

II.1.2 Modèle cubique réduit

Les variables du procédé de nanofiltration des ions La(III) ont été étudiées par la méthode de la surface des réponses (MSR) selon la matrice à trois facteurs de Box-Behnken. Les expériences ont été vérifiées à l'aide de l'analyse de la variance (ANOVA) du modèle de cubique réduit. Les résultats d'ANOVA pour le modèle cubique réduit sont présentés dans le tableau III-8.

Tableau III-8 : ANOVA pour un modèle cubique réduit

SOURCE	SOMME DES CARRES	DEL	MOYENNE DES CARRES	"F-value"	"P-value", "Prob>F"
MODELE	32,35	9	3,59	20,89	0,0019
A-A	5,55	1	5,55	32,23	0,0024 ^a
B-B	2,72	1	2,72	15,82	0,0106 ^a
C-C	5,62	1	5,62	32,64	0,0023 ^a
AB	3,29	1	3,29	19,14	0,0072 ^a
A ²	1,19	1	1,19	6,92	0,0465 ^a
B ²	1,47	1	1,47	8,54	0,0330 ^a
A ² B	2,68	1	2,68	15,57	0,0109 ^a
A ² C	4,46	1	4,46	25,89	0,0038 ^a
AB ²	0,59	1	0,59	3,45	0,1223
Résiduel	0,86	5	0,17		
Lack of fit	0,082	3	0,027	0,070	0,9706
Erreur pure	0,78	2	0,39		
Total corrigé	33,21	14			

DS=0,41 ; Moyenne (centre)=96,34 ; VC=0,43% ; R²=0,9741 ; R²ajusté=0,9275 ; R²prévu=0,8400 ; précision adéquate=16,354;

^a : variable significative.

Analyse de la variance du modèle cubique réduit (tableau III-8) a montré que la valeur ‘‘ F-value’’ du modèle est de 20,89. Ceci implique que le modèle est significatif. Il y a que 0,19% de chances que ‘‘F-value’’ du modèle soit due au bruit avec un faible coefficient de variation

Résultats et Discussions

(0.43%). Les valeurs de R^2 (0,9741) et de R^2 ajusté (0.9275) sont proches (différence de 4,66%) ce qui montre un bon ajustement du modèle cubique réduit aux valeurs expérimentales suivant la matrice de Box-Behnken. Dans ce cas : A, B, C, AB, A^2 , B^2 , A^2B , A^2C sont des termes significatifs du modèle. Le R^2 prévu (après raffinement) ; 0,8400 est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté 0,9275 où la différence est de 0,0875 < 0,2 (limité tolérée).

En outre, la valeur de la précision adéquate est 16,354. En effet, celle-ci indique un signal adéquat (supérieure à 4), qui peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception (tout l'espace crée par la matrice).

Sur la base de ces résultats, un modèle cubique réduit s'est avéré important pour la modélisation de la nanofiltration du La(III). La relation semi-empirique finale en termes de facteurs codés est indiquée dans l'équation 20.

$$R = 96,98 + 1,18A + 0,82B - 1,18C + 0,91AB - 0,57A^2 - 0,63B^2 - 1,16A^2B + 1,49A^2C \quad (20)$$

D'après le modèle raffiné, on constate que l'effet individuel du facteur A (pression transmembranaire) est de même importance que le facteur C (la concentration de sel). En effet, il faut aller vers les niveaux bas du paramètre concentration du sel pour augmenter la rétention de La(III). Alors pour le facteur B (la concentration du métal) est moins important que les deux autres mais il devra être présent dans l'optimisation du procédé de nanofiltration.

Interaction entre la pression transmembranaire (facteur A) et la concentration des ions de lanthane (facteur B) est favorable. Elle augmente la rétention d'avantage. L'effet quadratique de la pression et la concentration du contre-ion est plus prononcé (favorable) par rapport aux autres effets quadratique.

II.2 Méthodologie des surfaces de réponses

Cette méthode nous permettra de déterminer les conditions optimales de la nanofiltration des ions de La(III) en traçant en 2D (figure III-13a) et en 3D (III-13b) les courbes des réponses de l'interaction entre la pression transmembranaire et la concentration des ions de lanthane.

Résultats et Discussions

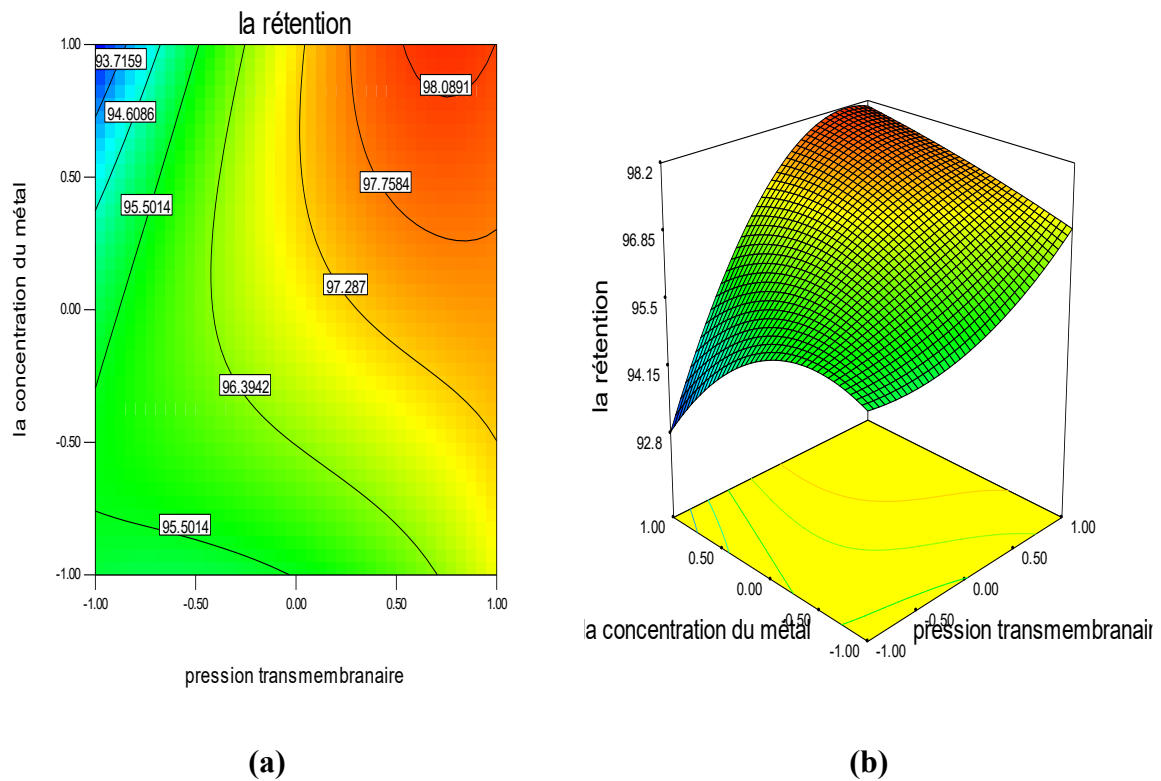


Figure III-13 : *Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la concentration des ions de lanthane 2D (a) et 3D (b)*

Au vu de la figure III-13, on constate que la forme du contour est plus en moins parabolique (figure III-13b), donc on peut prédire la rétention optimale des ions de La(III). D'après la figure III-13a, on remarque que la meilleure rétention du La(III) est prévue à 98,09% lorsque la pression transmembranaire varie de 5 bars (0,5) à 6 bars (1) et la concentration des ions de La(III) 275 ppm (0.75) à 300 ppm (1).

Les rétentions des ions de La(III) prédites par le modèle sont tracées par rapport aux valeurs expérimentales. Le résultat est donné par la figure III-14.

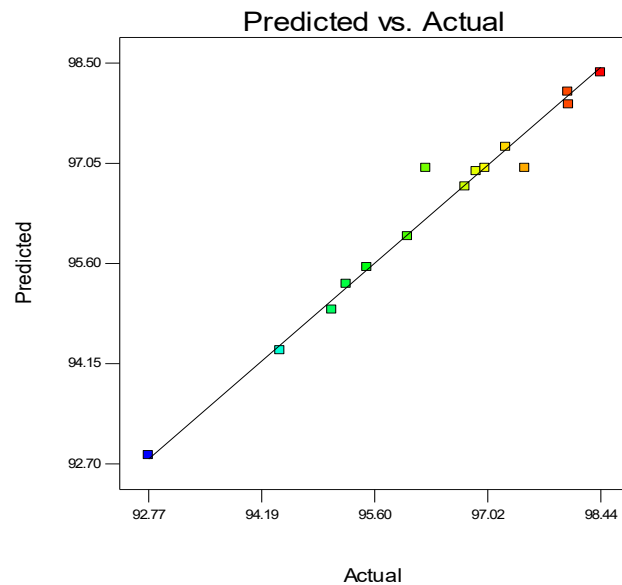


Figure III-14 : *Les rétentions des ions de La(III) prédites par rapport aux valeurs actuelles*

Les résultats du graphe (figure III-14) montrent que les données expérimentales et celles prédites par le modèle sont réparties uniformément le long d'une ligne de quarante-cinq degrés, ce qui montre une bonne compatibilité du modèle cubique réduit avec nos résultats expérimentaux.

II.3 Optimisation numérique de la modélisation de la rétention de La(III)

Suite à l'optimisation numérique via le logiciel Design Expert 7, plusieurs combinaisons de paramètres issues de la modélisation Box-Behnken sont capables de prévoir des rétentions maximales de lanthane, le logiciel donne jusqu'à 30 solutions dont 22 solutions avec des désirabilités de 100%. Le tableau III-9 montre la solution ciblée par le logiciel qui donne une rétention prévue de 98,55% sous les conditions opératoires suivantes : Pression transmembranaire ; 4,64 bars, concentration du La(III) ; 280 ppm et concentration du sel de sulfate de sodium ; de 85 ppm comme contre-ion.

Si on considère les conditions opératoires telles que : Pression transmembranaire de 4,84 bars (+0,42), concentration des ions de La(III) de 279 ppm (+0,79) et concentration de sel Na_2SO_4 de 21 ppm (-0,93), la rétention augmentera jusqu'à 98,77%.

Résultats et Discussions

Tableau III-9 : Optimisation numérique des résultats de modélisation

N° d'ordre du logiciel	Paramètre	Solution (valeur codée)	Solution (valeur réelle)	Désirabilité
1	Pression transmembranaire	+0,32	4,64 bars	100%
	Concentration des ions de La (III)	+0,80	280 ppm	
	Concentration de sel	-0,72	85 ppm	
	Rétention des ions de La (III)	98,55%		

Les résultats de la modélisation par les plans de Box-Behnken, en utilisant le modèle cubique réduit, sont comparés avec ceux trouvés expérimentalement. On constate que la rétention optimale prévue (98,55%) est très proche de celle obtenue expérimentalement (98,44%) sous les conditions opératoires optimales suivantes : Une pression transmembranaire de 4,64 bars contre 2 bars, une concentration du La(III) de 280 ppm contre 300 ppm et une concentration du sel de sulfate de sodium de 85 ppm contre son absence.

En effet, ceci montre l'impact du facteur de pression transmembranaire sur le procédé de nanofiltration. Ce paramètre doit être surveillé industriellement.

Résultats et Discussions

Partie C : Modélisation de la rétention des ions de La(III) par les plans de Taguchi

I Calcul statistique

Les trois facteurs expérimentaux et leurs niveaux (voir tableau II-2) ont été pris en compte dans l'optimisation statistique de la nanofiltration des ions de La (III) en utilisant les plans de Taguchi avec une matrice orthogonale L_4 (2^3). Les expériences requises par la matrice L_4 de Taguchi sont données par le tableau III-10.

Tableau III-10 : Matrice expérimentale L_4 de Taguchi

P	Facteurs		R_1	R_2	R_3
	$C_{\text{métal}}$	C_{sel}			
1	1	1	98,36	96,33	96,67
1	2	2	92,03	91,90	92,64
2	1	2	98,91	99,12	98,80
2	2	1	100,00	100,00	100,00

I.1 Le rapport signal/bruit (S/N)

Selon la méthode de Taguchi, on étudie l'importance des paramètres opératoires et la détermination des valeurs souhaitables (signal) et indésirables (bruit) pour la caractérisation des mesures de sortie (réponses). Le terme « signal » détermine l'étendue des facteurs de bruit sur la sortie (révélera la sensibilité de la réponse aux facteurs de bruit). Le rapport signal sur bruit (S/N) évalue l'efficacité du processus en étudiant les écarts des mesures de la rétention par rapport aux valeurs souhaitées. Il permet une optimisation robuste des facteurs expérimentaux en minimisant les écarts dans les réponses. Trois types de rapport S/N sont utilisés pour évaluer l'efficacité du processus : Le nominal est le meilleur (nominal-the-better), le minimum est le meilleur (smaller-the-better), le maximum est le meilleur (larger-the-better). Dans les procédés d'hydrométallurgie, on suit le processus d'ingénierie de la récupération des ions de La(III) par le signal maximal (larger-the-better). Ce dernier est donné par l'équation 21 où les résultats de calcul sont donnés dans le tableau III-11.

$$\frac{S}{N} = -10 \log\left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{R_i^2}\right) \quad (21)$$

Résultats et Discussions

Tableau III-11 : Facteurs et signaux respectifs aux bruits par rapport à la matrice L_4 de Taguchi en fonction des rétentions moyennes (E)

Facteurs			R_1	R_2	R_3	\bar{R}	S/N
P	C _{métal}	C _{sel}					
1	1	1	98,36	96,33	96,67	97,12	39,75
1	2	2	92,03	91,90	92,64	92,19	39,29
2	1	2	98,91	99,12	98,80	98,94	39,91
2	2	1	100,00	100,00	100,00	100,00	40,00

I.2 Analyse de la moyenne

L'Analyse de la moyenne (ANOM) est employée pour établir les niveaux des différents facteurs qui donnent la meilleure rétention de La(III) (c'est-à-dire, les niveaux ayant entraîné le plus petit écart observé dans la rétention par rapport à l'objectif désiré). La méthode de Taguchi vise à déterminer les niveaux des facteurs pour minimiser la sensibilité du processus aux fluctuations des facteurs de bruit (c'est-à-dire, les facteurs incontrôlables lors de l'exécution du processus industriellement). Par conséquent, la sortie du processus peut être maximisée en sélectionnant les valeurs appropriées des facteurs contrôlables. Ceci sera effectué par l'ANOM des rapports S/N et les rétentions moyennes. L'ANOM des rapports S/N et les rétentions moyennes sont donnés respectivement par les équations 22 et 23.

$$(M)_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F} = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F} \right]_j \quad (22)$$

Avec :

$(M)_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F}$: représente la moyenne des rapports S/N avec le facteur F au k^{th} niveau.

$\left[\left(\frac{S}{N} \right)_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F} \right]_j$: la valeur du rapport S/N avec le facteur F au $k^{\text{ème}}$ niveau dans sa $j^{\text{ème}}$ apparition.

n_{FK} : nombre d'apparition d'un facteur F au niveau $k^{\text{ème}}$.

$$(\bar{R})_K^F = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[(\bar{R})_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F} \right]_j \quad (23)$$

Avec :

$(\bar{R})_K^F$: La valeur moyenne de la rétention d'un certain facteur F au $k^{\text{ème}}$ niveau.

$\left[(\bar{R})_{\text{niveau}=K}^{\text{Facteur}=F} \right]_j$: La valeur moyenne de la rétention avec un facteur F au niveau $k^{\text{ème}}$ dans sa $j^{\text{ème}}$ apparition.

Résultats et Discussions

L'évolution des rapports S/N en fonction de l'apparence du facteur dans les différents niveaux, est représentée dans le tableau III-12. On remarque que la rétention optimale de la nanofiltration des ions de La (III), déterminée par l'ANOM, est obtenue sous les conditions opératoires suivantes : A2/B1/C1 c'est à dire lorsque la pression transmembranaire est de 6 bars, la concentration de La(III) est de 100 ppm et en absence du sel des sulfates de sodium où le pH initial de la solution à traiter était égale à 2,80. Dans ce cas-là, les rétentions maximales correspondantes à la combinaison A2/B1/C1 sont respectivement de 99,47% ; 98,03% et 98,56% (voir tableau III-13). Ceci montre que le paramètre pression transmembranaire est le plus important notamment dans le niveau 2 (maximum). Les autres paramètres s'avèrent aussi importants aux vues des rétentions obtenues.

Tableau III-12 : ANOM des rapports signal et bruit (S/N)

FACTEUR/NIVEAU	$\left[\left(\frac{S}{N} \right)_{\text{Facteur} = F} \right]_{\text{niveau} = K}_j$		$(M)_{\text{niveau} = K}^{\text{Facteur} = F}$
	J=1	J=2	
A1	39,75	39,29	39,52
A2	39,91	40,00	39,95
B1	39,75	39,91	39,83
B2	39,29	40,00	39,65
C1	39,75	40,00	39,87
C2	39,29	39,91	39,60

Tableau III-13 : ANOM moyens des rétentions de La(III)

FACTEUR/NIVEAU	$\left[(\bar{R})_{\text{Facteur} = F} \right]_{\text{niveau} = K}_j$		$(\bar{R})_K^F$
	J=1	J=2	
A1	97,12	92,19	94,95
A2	98,94	100,00	99,47
B1	97,12	98,94	98,03
B2	92,19	100,00	96,09
C1	97,12	100,00	98,56
C2	92,19	98,94	95,57

Résultats et Discussions

I.3 Interprétation graphique

Les résultats des rapports signal sur bruit (S/N) et des rétentions moyennes de la nanofiltration de La(III) à l'aide de l'ANOM (tableaux III-12 et III-13) sont représentés graphiquement dans la figure III-15. De cette dernière, on remarque que les segments des rapports S/N et les rétentions moyennes de la nanofiltration du La(III), définies par les niveaux bas et haut du facteur A, sont ascendants. Les deux segments du facteur pression transmembranaire évoluent ensemble. En effet, le segment des rétentions moyennes est plus ascendant ce qui montre l'importance du facteur en question sur le procédé de nanofiltration.

Alors, les rétentions de la nanofiltration de La(III) évoluent avec le signal en augmentant la pression transmembranaire. Donc, on obtient 99,47% de rétention du La(III) avec un haut rapport signal/bruit de 39,95. Les segments des facteurs concentration (B) et contre-ion (C) sont descendants d'une pente plus ou moins similaire. Comme résultat préliminaire, on ne peut pas négliger les effets individuels des facteurs B et C. En effet, la rétention du La(III) diminue en augmentant la concentration du La(III) et celle du sel (C) vers le niveau supérieur (2). Elle atteint 95,57 %. Ces deux facteurs suggèrent une surveillance lors du procédé.

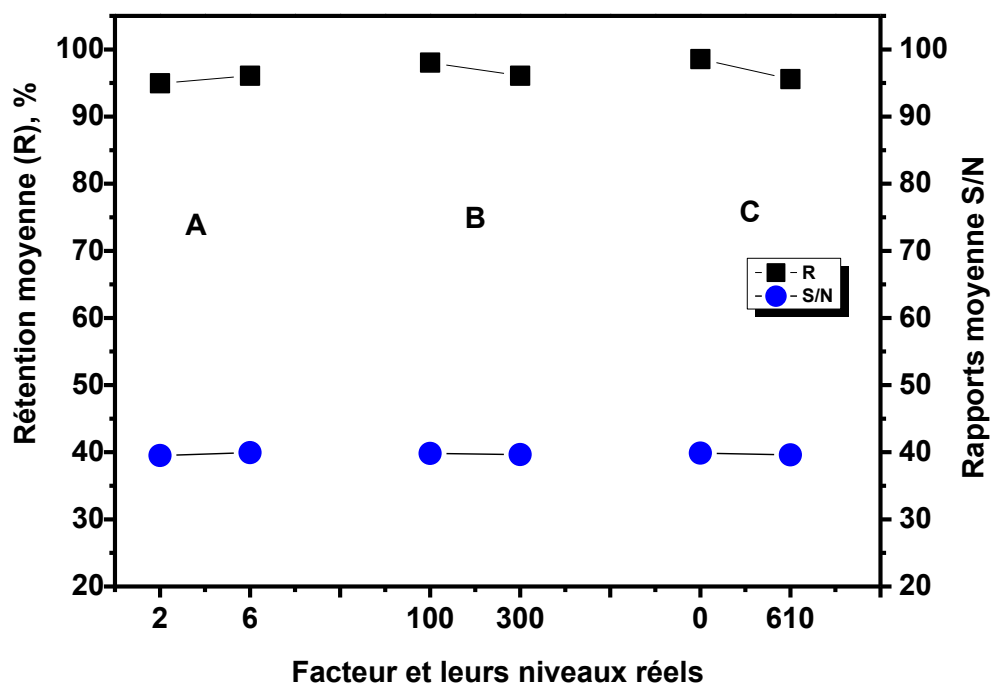


Figure III-15 : Evolution des rétentions moyennes du La (III) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

Résultats et Discussions

I.4 Analyse de variance (ANOVA)

Analyse de la variance (ANOVA) est utilisée pour identifier les principaux facteurs qui influent le résultat du processus de la nanofiltration des ions de La(III). Elle est capable d'identifier une variation du niveau d'un facteur qui provoque un changement statistiquement significatif de la performance du processus. On ne se concentre pas uniquement sur la signification évaluée par le calcul du F-value (rapport de variance) mais également sur le pourcentage de contribution de chaque facteur, en fonction des paramètres de conception et de l'erreur.

Les termes suivants tels que : La somme des carrés du facteur (SSF), la somme totale des carrés (SST), l'erreur de la somme des carrés (SSE), la variance de l'erreur (V_{Er}), la moyenne des carrés (MS), le test de Fisher "F" associé à la valeur "F-value" de signification (5% du risque), la somme pure (S'), et le pourcentage de contribution de chaque facteur (ρ_F) peuvent être déterminés respectivement avec les équations (24-32). Ces termes sont utilisés dans ANOVA (Tableau III-14).

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{K=1}^L (\bar{R}_K^F - \bar{R}_T)^2 \quad (24)$$

\bar{R}_T : Moyenne cumulative de rétention du La (III), obtenue par les plans L_4 de Taguchi, donnée par la relation suivante (équation 24).

$$\bar{R}_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n R_i)_j / mn \quad (25)$$

Avec :

L : nombre de niveaux de chaque facteur.

m : nombre d'expériences réalisées à partir de la conception de L_4 Taguchi.

n : nombre de répétitions de chaque expérience.

$$SS_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n R_i^2)_j - mn(\bar{R}_T)^2 \quad (26)$$

$$SS_E = SS_T - \sum_{F=A}^C SS_F \quad (27)$$

$$V_{Er} = SS_T - \sum_{F=A}^C SS_F / m(n-1) \quad (28)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DEL} \quad (29)$$

Les degrés de liberté (DEL) sont obtenus en soustrayant un du nombre de niveaux de chaque facteur.

$$F - value = \frac{MS}{V_{Er}} \quad (30)$$

$$S' = SS_F - (DEL \cdot MS_E) \quad (31)$$

Résultats et Discussions

$$\rho_F = \frac{SS_F - (DEL \cdot V_{Er})}{SS_T} \times 100 \quad (32)$$

Tableau III-14 : ANOVA pour la rétention du La(III) par la concentration métallique selon la conception de Taguchi L_4

Facteurs	SS _F	DEL	MS	F-value	Somme Pure (S')	ρ_F (%)
Modèle	107,77	3	35,92	28,97	92,89	-
A	69,63	1	69,63	56,15	64,67	58,10
B	11,26	1	11,26	9,08	6,3	8,51
C	26,88	1	26,88	21,68	21,92	21,78
Erreur	9,93	2	4,96	-	-	11,61%
Total	117,7	8	14,71	-	-	100

Le tableau III-14 présente les résultats de l'ANOVA du processus de nanofiltration des ions de La(III), sur la base des équations mathématiques précédentes. D'où, F-value du modèle (28,97) indique que le modèle est significatif et qu'il n'y a aucune chance qu'une F-value du modèle puisse se produire en raison du bruit (valeur supérieure à celle observée ; 5,79).

En effet, on a observé que la variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit) qui ne sont pas pris en compte dans l'expérience et le pourcentage d'écart, est de 1,24%. Celle-ci est dans l'intervalle d'erreur qui est admissible par la modélisation (risque de 5%). L'erreur de la somme des carrés lors de la réalisation des expériences est admissible (9,93).

De plus, la contribution de la concentration du La(III) dans le niveau bas, lors du procédé de nanofiltration, est moins importante que les autres facteurs (8,51%). Le facteur pression transmembranaire apparaît toujours très important (58,10%) dans le niveau haut bien que la présence du facteur concentration du contre-ion est primordial (21,78%) dans le niveau bas.

On remarque que le pourcentage de contribution de l'erreur (11,61%) supérieur à 5% (risque admissible). Ceci a montré que le modèle choisi (L_4) ne nous permettra pas de décrire nos résultats expérimentaux avec justesse et précision.

Résultats et Discussions

Partie D : Etude comparative entre les différents modèles entrepris

I Récapitulation des résultats

Le long des expériences effectuées sur la rétention du La(III) par le procédé de nanofiltration en utilisant la membrane *Filmtec NF 270-2540* et la modélisation par les trois modèles (Plans factoriels de base 3³, Box-Behnken et Taguchi), les résultats trouvés sont récapitulés dans le tableau III-15. De ce dernier, la plus faible différence entre la rétention du lanthane prévue par la modélisation et celle obtenue expérimentalement est de 0,11.

En effet, le modèle de Box-Behnken s'est révélé le plus performant pour modéliser la rétention du La(III) par le procédé de nanofiltration.

Tableau III-15 : Comparaison entre les trois plans d'expériences

Les modèles	R _{exp} (Optimale)	R _{prévu} (Optimale)	ΔR	P	[La ³⁺]	C _{set}
Modèle de base 3 ³	100%	98,74 %	1,26	6 bars	300 ppm	305 ppm
Modèle de box-Behnken	98,44%	98,55%	0,11	4,64 bars	280 ppm	85 ppm
Modèle de taguchi	100%	98,68%	1,32	6 bars	100 ppm	0 ppm

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude comparative portée sur la modélisation de la rétention du La(III) par le procédé de nanofiltration, en utilisant trois modèles, a montré les résultats suivants :

1. L'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau distillée et aux solutions métalliques a montré que la nanofiltration de La(III) suit la loi de **Darcy** et la membrane n'a pas perdue ses performances dans l'intervalle de concentration entrepris (100 à 300 ppm).
2. Aussi la prédominance des espèces de lanthane par les deux logiciels ; MEDUSA et CHEAQS, a montré que les ions de lanthane se trouvent majoritairement (99,7% à 99,85) sous leur forme libre (La^{3+}), sous nos conditions de travail (pH= 2,8).
3. Ceci stipule que le mécanisme de rétention se fera par une répulsion électrostatique (effet de taille) plus que par l'effet de charge (contre-ion) puisque la membrane est chargée positivement) à ce pH (PCN = 5,5 fiche technique).
4. La modélisation par les plans factoriels de base 3^3 (trois facteurs et trois niveaux), a montré que la rétention maximale prévue est de **98,74 %** sous les conditions suivantes : Pression transmembranaire, concentration de La(III) et concentration du sel de Na_2SO_4 égales respectivement à 6 bars, 300 ppm et 75 ppm. Ce résultat est proche de celui trouvé expérimentalement (**100%**) en considérant l'écart expérimental ($\pm 1,15$), obtenu en absence du contre-ion.

Ce modèle 3^3 a fait apparaître l'effet du contre-ion, un paramètre judicieux par rapport au fondamental de la nanofiltration.

5. Le modèle cubique réduit de **Box-Behnken** a donné une rétention optimale prévue (**98,55%**), très proche de celle obtenue expérimentalement (**98,44%**) sous les conditions opératoires optimales suivantes : Une pression transmembranaire de 4,64 bars contre 2 bars, une concentration du La(III) de 280 ppm contre 300 ppm et une concentration du sel de sulfate de sodium de 85 ppm contre son absence.

Ce modèle de **Box-Behnken** a montré l'impact du facteur de pression transmembranaire sur le procédé de nanofiltration. Ce paramètre doit être surveillé industriellement.

6. Le modèle de Taguchi, en utilisant l'ANOVA de nos résultats expérimentaux de la nanofiltration La(III), a montré que le test de Fisher est significatif ; 28,97 contre celle observée (5,79). Donc, aucune chance que le modèle puisse se produire en raison du bruit. La variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit) trouvée est de 1,24%, elle admissible par le risque (5%).

De plus, la contribution du facteur concentration du La(III) dans le niveau bas (8,51%), lors du procédé de nanofiltration, est moins importante que les autres facteurs.

Conclusion générale

Le facteur pression transmembranaire apparait toujours très important (58,10%) dans le niveau haut bien que la présence du facteur concentration du contre-ion est appréciable (21,78%) dans le niveau bas.

On remarque que le pourcentage de contribution de l'erreur (11,61%) est élevé. Ceci a montré que le modèle choisi (L4) ne nous permettra pas de décrire nos résultats expérimentaux avec justesse et précision.

Références bibliographique

Références bibliographiques

- [1] Pei X, Gan L, Tong Z, et al. Robust cellulose-based composite adsorption membrane for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials* 2021; 406: 124746.
- [2] Aoufi B. *Extraction et purification par nanofiltration et osmose inverse de métaux. Etude de la sélectivité*. Thèse doctorat, University of tlemcen, 2020.
- [3] Roy S, Bhowmick K, Singh P, et al. Removal of heavy metals by surface tailored copper ion enhanced ceramic-supported-polymeric composite nanofiltration membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021; 9: 106368.
- [4] Jean-Marc B, Catherine J. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau. 2002; p-71.
- [5] Wanjiya M, Zhang J-C, Wu B, et al. Nanofiltration membranes for sustainable removal of heavy metal ions from polluted water: A review and future perspective. *Desalination* 2024; 578: 117441.
- [6] Bouranene S, Fievet P, Szymczyk A, et al. Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science - J MEMBRANE SCI* 2008; 325: 150–157.
- [7] Siddique JA. Chapter 21 - Nanofiltration membrane use for separation of heavy metals from wastewater. In: Ahmad A, Kumar R, Jawaid M (eds) *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater*. Elsevier, 2023, pp. 523–549.
- [8] Aburideh H. *Préparation et caractérisations des membranes polymériques, pour des applications dans le traitement des eaux*. Thèse doctorat, univ-blida1, 2020.
- [9] Cui ZF, Jiang Y, Field RW. Fundamentals of Pressure-Driven Membrane Separation Processes. In: *Membrane Technology*. Elsevier, 2010, pp. 1–18.
- [10] Escoda A. *Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores*. Thèse doctorat, Université de Franche-Comté.
- [11] Charcosset Catherine. *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals*. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [12] Espinasse B. *APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES: FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE*. Thèse doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2003.
- [13] Fane AG, Tang CY, Wang R. *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis*. 2011.
- [14] Ghiat M. *Influence des conditions opératoires sur la récupération du La (III) et Ni(II) par nanofiltration*. mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2024.

Références bibliographiques

- [15] Charfi A. *Etude d'un procédé membranaire de traitement des eaux usées : effet des paramètres biotiques et abiotiques sur le colmatage de la membrane*. Thèse doctorat, Université de Carthage, 2014.
- [16] Mission SK. *Formulation et étude de nouveaux détergents enzymatiques pour le nettoyage des membranes d'ultrafiltration de l'industrie laitière : développement et validation de méthodologies associées*. Thèse doctorat, Université de Rennes, 2024.
- [17] Diagne NW. *Le nettoyage : une étape-clef pour une production durable par procédé à membrane : réflexion sur le lien entre conditions de production et nettoyabilité d'une membrane PES de l'industrie laitière*. Thèse doctorat, Université Rennes 1, 2013.
- [18] Sefrou Z. *Séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point de trouble. Optimisation expérimentale et statistique*. Thèse doctorat, 11-04-2021, 2020.
- [19] Sefrou Z, Belkhouche N-E. Cloud point extraction of La(III) by C13E10 non-ionic surfactant: Statistical refinement of experimental optimization by L9 Taguchi's design. *Chemical Engineering Research and Design* 2020; 153: 819–828.
- [20] Benmansour Y, Abderrahim O, Didi M. EXTRACTION DU LANTHANUM (III) PAR LE LIQUIDE IONIQUE ASCORBATE.
- [21] Basturkcü H. Extraction of lanthanum and yttrium from red mud following elimination of ionic impurities. *Separation Science and Technology* 2021; 56: 2243–2252.
- [22] Chaibou Yacouba A-R, Oral AE, Sert S, et al. Removal of lanthanum and cerium from aqueous solution using chitosan-functionalized magnetite-pectin. *Discover Water* 2024; 4: 1.
- [23] M' Kaid. *SYNTHESE D'ACIDES PHOSPHONIQUES & PREPARATION DE CATALYSEURS APPLICATIONS A LA CATALYSE ET A L'EXTRACTION DU Zn(II), Cu(II) et La(III)*. Thèse Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2009.
- [24] Otron AMA-A, Millogo ,Tetere_Jessica_Farida, Tran ,Lan-Huong, et al. Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology* 2024; 45: 4156–4168.
- [25] Luo Z, Mao D, Li X, et al. Lanthanide-based nanoparticles for cancer phototherapy. *Coordination Chemistry Reviews* 2024; 508: 215773.
- [26] Pagé L. Étude de la compétition entre trois métaux de terres rares chez *Chlamydomonas reinhardtii*.
- [27] ACHOUR A. *Élaboration et étude des propriétés structurales et photocatalytiques d'oxydes mixtes dérivés de pérovskites d'orthoferrite de Lanthane (LFO) : La_{1-x}A_xFe_{1-y}ByO₃*. Thèse Doctorat, Université Mohamed Khider (Biskra - Algérie), 2025.

Références bibliographiques

- [28] Topper B, Neumann A, Mafi A, et al. Nonlinear optical properties of lanthanum titanate glasses prepared by levitation melting. *Applied Physics Letters* 2024; 124: 094104.
- [29] He X, Feng L, Xiao H, et al. Unambiguous effects of lanthanum? *Toxicology Letters* 2007; 170: 94–96.
- [30] Damment S, Debroe M, Dhaese P, et al. Incredulous effects of lanthanum? *Toxicology Letters* 2007; 168: 186–189.
- [31] Belaidi I, BOUCHIKHI S. *Extraction par nanofiltration et osmose inverse du Lanthane(III), du Fer(III) et de leur mélange*. mémoire de master, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2018.
- [32] Tinsson W. *Plans d'expérience: constructions et analyses statistiques*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [33] DJEBBARI N. *EXTRACTION PAR POINT DE TROUBLE DE POLLUANTS ORGANIQUE-INORGANIQUE PAR DES LIQUIDES IONIQUES: ÉTUDES COMPARATIVES*. Thèse Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid Tlemcen, 2024.
- [34] Goupy J, Creighton L. *Introduction aux plans d'expériences*. 3e éd. Paris: Dunod 'L'Usine nouvelle', 2006.
- [35] Dumoulin J, Soleil, P. Application d'un plan d'expériences pour l'optimisation de la synthèse industrielle du polystyrène expansible (PSE). *Revue scientifique des ISILF n°22,2008*.
- [36] Hout S. *Conception et optimisation d'un système de filtration pour le prétraitement de l'eau de mer*. Thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2021.
- [37] Rousselle J-J. *Les contours actifs, une méthode de ségmentation: application à l'imagerie médicale*. Thèse Doctorat, Tours, 2003.
- [38] Assia A. *Étude et optimisation des caractéristiques des détecteurs dédiés à la spectrométrie gamma moyennant la méthode des plans d'expériences*. Thèse doctorat, Université Abdelmalek essaadi - FS Tétouan, 2023.
- [39] Nguyen DTC, Tran TV. A chemometric approach based on Box–Behnken and response surface methodology for design and optimization of ciprofloxacin adsorption from water. *Chem Pap* 2022; 76: 4873–4883.
- [40] Bouchmila I, Bejaoui Kefi B, Djebali K, et al. Optimization and modeling of solid-phase extraction of rare earth elements with chert using design methodology. *Microchemical Journal* 2022; 176: 107182.

Références bibliographiques

- [41] Kimouche K, Gheribi Z. *Etude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse*. Mmoire de Magister, Université Frères Mentouri-Constantine 1, 2008.
- [42] Bouzaouit Boudjeniba N. *Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences*. Thèse doctorat, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA, 2016.
- [43] Chaibou Yacouba A-R, Oral AE, Sanda Bawa A, et al. Determination of optimum conditions for the extraction and separation of lanthanum, cerium, yttrium and thorium using Taguchi method. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2023; 332: 4807–4818.
- [44] Cheikhi L. *Études empiriques des relations entre les modèles de qualité du logiciel d'ISO 9126 en utilisant le référentiel de données d'ISBSG et la méthode Taguchi*. Thèse doctorat, École de technologie supérieure, Montréal, 2008.
- [45] DEHAOUI Abdelkrim, DIFI Kheyreddine. *Application de la méthodologie des surface de réponse dans l'extraction du lanthane par membrane liquide émulsionnée - Recherche Google*. Thèse Doctorat, 2022.

Résumé

Une étude comparative de la modélisation de la rétention du La(III) par la nanofiltration, à partir d'un mélange synthétique équimolaire en présence du nickel nitrate, par les plans d'expériences à savoir le plan factoriel de base 3^3 , Box-Behnken et Taguchi, a été faite. Les résultats ont montré que le modèle de Box-behnken est le modèle le plus approprié à décrire nos données expérimentales. Le modèle cubique réduit de Box-Behnken a donné une rétention optimale prévue (98,55%) avec une désirabilité de 100%, très proche de celle obtenue expérimentalement (98,44%) en fonction de la pression transmembranaire, la concentration du lanthane et la concentration du contre-ion sulfate. Alors que les plans factoriels de base 3^3 ont montré une rétention maximale prévue de 98,74 %. Ce résultat est proche de celui trouvé expérimentalement (100%) en considérant l'écart expérimental ($\pm 1,15$), obtenu en absence du contre-ion sulfate. En effet, le modèle L4 de Taguchi n'a pas pu décrire nos données expérimentales de la nanofiltration du La(III) car le pourcentage de contribution de l'erreur (11,61%) est supérieur à 5% (risque admissible).

Mots clés : Nanofiltration, La(III), modélisation, plan d'expériences 3^3 , Box-Behnken, Taguchi

Abstract

A comparative study of the modeling of La(III) retention by nanofiltration, from an equimolar synthetic mixture in the presence of nickel nitrate, using the base 3^3 factorial, Box-Behnken, and Taguchi experimental designs was conducted. The results showed that the Box-Behnken model is the most appropriate model to describe our experimental data. The reduced cubic Box-Behnken model yielded an optimal predicted retention (98.55%) with a desirability of 100%, very close to that obtained experimentally (98.44%) as in function of transmembrane pressure, lanthanum concentration, and sulfate counter-ion concentration. The base 3^3 factorial designs showed a maximum predicted retention of 98.74%. This result is close to that found experimentally (100%), considering the experimental deviation (± 1.15), obtained in the absence of the sulfate counter-ion. Indeed, Taguchi's L4 model could not describe our experimental data of La(III) nanofiltration because the percentage of error contribution (11.61%) is greater than 5% (acceptable risk).

Keywords : nanofiltration, La(III), modeling, 3^3 factorial design, Box-Behnken, Taguchi

ملخص

أجريت دراسة مقارنة لنمذجة احتباس La(III) بواسطة الترشيح النانوي، من خليط صناعي متساوي المولات في وجود نترات النيكل، باستخدام تصميمات التجريبية: عامل القاعدة 3^3 ، وتصميمات Box-Behnken، و Taguchi. أظهرت النتائج أن نموذج Box-Behnken هو النموذج الأنسب لوصف بياناتنا التجريبية. حقق نموذج Box-Behnken المكعب المختزل احتباسًا مثاليًا متوقعًا (98.55%) مع استحسان بنسبة 100%، وهو قريب جدًا من النتيجة التي تم الحصول عليها تجريبيًا (98.44%) كدالة لضغط الغشاء، وتركيز اللانثانوم، وتركيز أيون الكبريتات المضاد. أظهرت تصميمات عامل القاعدة 3^3 أقصى احتباس متوقع بنسبة 98.74%. تقترب هذه النتيجة من النتيجة التي تم الحصول عليها تجريبيًا (100%)، مع الأخذ في الاعتبار الانحراف التجريبي (± 1.15)، الذي تم الحصول عليه في غياب أيون الكبريتات المضاد. في الواقع، لا يستطيع نموذج Taguchi's L4 وصف بياناتنا التجريبية حول الترشيح النانوي اللانثانوم لأن نسبة مساهمة الخطأ (11.61%) أكبر من 5% (خطر مقبول).

الكلمات المفتاحية: الترشيح النانوي، La(III)، النمذجة، التصميم التجريبي 3^3 ، Box-Behnken، Taguchi