



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

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

# MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER EN CHIMIE**

Spécialité : Chimie Analytique

Par :

**Melles : BENLAZAR Baya Yousra  
MENOUAR Soundous Roumaissa**

Sur le thème

---

## **Raffinement statistique de la récupération du nickel par Baro-Nanofiltration**

---

Soutenu publiquement le 06 juin 2026 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                          |            |                       |               |
|--------------------------|------------|-----------------------|---------------|
| Mme. BENMANSOUR Yasmine  | MCB        | Université de Tlemcen | Présidente    |
| Mr. BELKHOUCHE Nouredine | Professeur | Université de Tlemcen | Encadrant     |
| Mr. OUKEBDANR Khalil     | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur     |
| Mme. BENYAHIA Nacera     | MCB        | C. U. de Maghnia      | Co-encadrante |

## ***DEDICACES***

*Nous adressons cette dédicace à nos très chers parents, dont l'amour, le soutien permanent et les sacrifices ont été une véritable source de motivation tout au long de notre parcours universitaire.*

*À nos chères grands-mères, pour leur amour inconditionnel, leurs prières sincères et leur soutien précieux tout au long de notre parcours.*

*À nos frères et sœurs, pour leur affection, leurs encouragements et leur présence réconfortante.*

*À nos familles, pour leur confiance, leur patience et leurs précieux conseils qui nous ont accompagnés durant la réalisation de ce mémoire.*

*À nos amis, pour leur soutien moral, leur aide et tous les moments partagés au cours de cette expérience.*

*Et enfin, à toutes les personnes qui ont participé, directement ou indirectement, à la concrétisation de ce travail*

## **REMERCIEMENTS**

*Avant toute chose, nous remercions Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné la force, la patience et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce modeste travail.*

*Nous adressons également nos sincères remerciements à toutes les personnes qui nous ont soutenus et accompagnés, de près ou de loin, tout au long de notre parcours universitaire.*

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

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur, **Belhouche Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour son suivi attentif, sa disponibilité, ses conseils avisés ainsi que son soutien constant durant l'élaboration de ce mémoire. Ses compétences scientifiques et ses qualités humaines ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.*

*Nous remercions également **Oukebdane Khalil**, Professeur à l'Université de Tlemcen et responsable de spécialité, pour son accompagnement et les efforts fournis dans le cadre de notre formation.*

*Nos remerciements les plus respectueux s'adressent aussi à Mme **Benmansour Yasmine**, Maître de conférences B, à Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de soutenance.*

*Enfin, nous adressons nos sincères remerciements à **Benaouda Wafaa**, ingénieure de laboratoire, pour son aide précieuse, sa disponibilité, ses conseils pertinents et son professionnalisme tout au long de la réalisation de ce projet*

## ***ABREVIATIONS***

**A** : Absorbance

**A** : Valeur réelle

**A<sub>0</sub>** : Valeur réelle moyenne

**C** : Concentration de la solution en mol/L

**C<sub>b</sub>** : Concentration initiale d'alimentation

**C<sub>m</sub>** : Concentration à la surface de la membrane

**D** : Coefficient de diffusion

**DEL** : Degré de liberté

**Δ** : Erreur due au manque d'ajustement du modèle

**Δ<sub>i</sub>** : Erreur d'ajustement

**ε** : Erreur expérimentale

**ε** : Coefficient d'absorption molaire en L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>

**e** : l'épaisseur 300 μm

**F** : probabilité

**F-value** : Valeur de Fisher

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

**g** : nombre de lignes.

**J<sub>v</sub>**: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

**Lack of Fit**:Défaut d'ajustement

**L<sub>p</sub>** : Perméabilité

**n** : nombre de niveaux

**n** : Nombre de répétition de chaque expérience

**n<sub>0</sub>** : Nombre d'expériences répétées au centre du domaine d'étude

**NF** : Nanofiltration

**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**)

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de détermination

**R<sub>i</sub>** : rétention du Ni(II) pour i<sup>ème</sup> expériences

**r** : est le nombre de répétitions des essais au centre

$SS_{aju}/V_{aju}$  : écart de l'absence d'ajustement

$SS_{res}/V_{res}$  : Variance résiduelle

$SS_{exp}/V_{exp}$  : Variance expérimentale

$\sigma_i$  : Erreur expérimentale pure

$V_{aju}$  : degré de liberté

$V_{reg}$ : Nombre de degrés de liberté (ddl) associé à la somme des carrés des écarts à la moyenne de la régression

$V_{res}$ : Nombre de degré de liberté associé à la somme des carrés des résidus

$v_{exp}$  : Variance expérimentale

$X$ : 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.

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

$\mathbf{o}$ : Mesure au centre du domaine

$\bar{Y}^o$  : 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.

$\eta_i$  : Réponse prédite par le modèle mathématique pour l' $i^{\text{ème}}$  expérience

# LISTE DES FIGURES

## Partie bibliographique

|                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I- 1:</b> <i>Module plane</i> .....                                                                                                  | 6  |
| <b>Figure I- 2:</b> <i>Module spiral</i> .....                                                                                                 | 6  |
| <b>Figure I- 3:</b> <i>Module tubulaire</i> .....                                                                                              | 7  |
| <b>Figure I- 4:</b> <i>Modules à fibres creuses</i> .....                                                                                      | 7  |
| <b>Figure I- 5:</b> <i>Représentation schématique de la filtration frontale et de la filtration tangentielle</i> .....                         | 8  |
| <b>Figure I- 6:</b> <i>Phénomène de polarisation de concentration</i> .....                                                                    | 9  |
| <b>Figure I- 7:</b> <i>Mécanismes de colmatage</i> .....                                                                                       | 10 |
| <b>Figure I- 8:</b> <i>Rinçage vers l'avant</i> .....                                                                                          | 10 |
| <b>Figure I- 9:</b> <i>Rinçage vers l'arrière</i> .....                                                                                        | 11 |
| <b>Figure I- 10:</b> <i>Rinçage (air /eau)</i> .....                                                                                           | 12 |
| <b>Figure I- 11:</b> <i>Illustration d'application industrielles du nickel et ses alliages</i> .....                                           | 15 |
| <b>Figure I- 12:</b> <i>Rôle du nickel dans les matériaux de cathode des batteries lithium-ion pour véhicules électriques</i> .....            | 16 |
| <b>Figure I- 13:</b> <i>Rôle du nickel dans l'activité de l'uréase et effets de sa carence sur les plante</i>                                  | 16 |
| <b>Figure I- 14:</b> <i>Utilisation du nickel dans les alliages médicaux pour instruments chirurgicaux et dispositifs orthodontiques</i> ..... | 17 |
| <b>Figure I- 15:</b> <i>Schéma récapitulatif de la toxicité du nickel chez l'humain</i> .....                                                  | 19 |
| <b>Figure I- 16:</b> <i>Illustration des dommages environnementaux causés par la contamination au nickel</i> .....                             | 20 |
| <b>Figure I- 17:</b> <i>Comparaison entre la méthode classique et les plans d'expériences en termes de nombre d'essais</i> .....               | 23 |
| <b>Figure I- 18:</b> <i>Identification des facteurs influents et des interactions entre variables dans un plan d'expériences (DOE)</i> .....   | 23 |
| <b>Figure I- 19:</b> <i>Optimisation des performances par les plans d'expériences</i> .....                                                    | 24 |
| <b>Figure I- 20:</b> <i>Elaboration des modèles mathématiques prédictifs</i> .....                                                             | 24 |
| <b>Figure I- 21:</b> <i>Schématisation d'un dispositif expérimental</i> .....                                                                  | 25 |
| <b>Figure I- 22:</b> <i>Domaine de variation du facteur</i> .....                                                                              | 25 |
| <b>Figure I- 23:</b> <i>Représentation géométrique de l'espace expérimental bidimensionnel (plan : Facteur 1 ×Facteur2)</i> .....              | 26 |

|                                                                                                          |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure I- 24:</b> <i>L'étude couvre l'ensemble des domaines correspondant aux différents facteurs</i> | <b>27</b> |
| <b>Figure I- 25:</b> <i>Variables standardisées</i>                                                      | <b>27</b> |
| <b>Figure I- 26:</b> <i>Modalisation des effets de facteurs</i>                                          | <b>29</b> |
| <b>Figure I- 27:</b> <i>Surface des réponses</i>                                                         | <b>30</b> |
| <b>Figure I- 28:</b> <i>Plan de Box-Behnken pour trois facteurs</i>                                      | <b>31</b> |
| <b>Figure I- 29:</b> <i>Courbes de surface de réponses</i>                                               | <b>36</b> |

## Partie Expérimentale

|                                                                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure II- 1:</b> <i>Nitrate de sodium</i>                                                                                     | <b>38</b> |
| <b>Figure II- 2:</b> <i>Cristaux de nitrate de Nickel hexahydraté</i>                                                             | <b>38</b> |
| <b>Figure II- 3 :</b> <i>Sulfate de sodium</i>                                                                                    | <b>38</b> |
| <b>Figure II- 4:</b> <i>Chlorure de calcium</i>                                                                                   | <b>38</b> |
| <b>Figure II- 5:</b> <i>pH-mètre</i>                                                                                              | <b>39</b> |
| <b>Figure II- 6:</b> <i>Conductimètre</i>                                                                                         | <b>39</b> |
| <b>Figure II- 7:</b> <i>Balance Analytique</i>                                                                                    | <b>39</b> |
| <b>Figure II- 8:</b> <i>Présentation du pilote MP72 avant(a)et arriéré(b)</i>                                                     | <b>41</b> |
| <b>Figure II- 9:</b> <i>Description du module membranaire spiralée</i>                                                            | <b>42</b> |
| <b>FigureII-10:</b> <i>Caractéristiques techniques et condition de fonctionnement de la membrane de nanofiltration NF270-2540</i> | <b>42</b> |
| <b>Figure II- 11:</b> <i>Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H</i>                  | <b>44</b> |

## Partie Résultats et Discussions

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure III- 1:</b> <i>Evolution des flux du perméat en fonction de la pression</i>                           | <b>47</b> |
| <b>Figure III- 2:</b> <i>Evolution des flux du perméat en fonction de la pression</i>                           | <b>48</b> |
| <b>Figure III- 3:</b> <i>Evolution des conversions en fonction de la pression</i>                               | <b>49</b> |
| <b>Figure III- 4:</b> <i>Evolution des flux des différents sels en fonction de la pression</i>                  | <b>50</b> |
| <b>Figure III- 5:</b> <i>Evolution des variations de pH initial en fonction à 6 bars et 8 bars</i>              | <b>51</b> |
| <b>Figure III- 6:</b> <i>Evolution des flux de différentes concentration en fonction de la pression</i>         | <b>51</b> |
| <b>Figure III- 7:</b> <i>Evolution des flux de différentes concentration en fonction de la pression</i>         | <b>51</b> |
| <b>Figure III- 8:</b> <i>Evolution des flux limites en fonction du logarithme de la concentration en nickel</i> | <b>52</b> |

|                                                                                                                                                                       |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Figure III- 9:</b> <i>Prédominance des espèces du Nickel (II) en fonction de pH par MEDUSA a)</i><br><i>42ppm b) 84ppm c) 126ppm .....</i>                         | <b>54</b> |
| <b>Figure III- 10:</b> <i>Courbe d'étalonnage spectrophotométrique (SAA) du Nickel (II) .....</i>                                                                     | <b>55</b> |
| <b>Figure III- 11:</b> <i>Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la</i><br><i>Concentration des ions de lanthane 2D (a) et 3D (b).....</i> | <b>63</b> |
| <b>Figure III- 12:</b> <i>Droite de régression comparant les réponses prédites par le modèle</i><br><i>quadratique réduit aux données réelles .....</i>               | <b>64</b> |

# LISTE DES TABLEAUX

## Partie bibliographique

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| Tableau I- 1: Propriétés physicochimiques du nickel .....  | 15 |
| Tableau I- 2: Matrice de Box-Behnken pour 3 facteurs ..... | 31 |
| Tableau I- 3: ANOVA sur l'ajustement du modèle .....       | 33 |

## Partie Expérimentale

|                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau II- 1: Les facteurs et leurs niveaux correspondants ..... | 45 |
|-------------------------------------------------------------------|----|

## Partie Résultats et Discussions

|                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau III- 1 : Variation de la perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) en fonction de la concentration (C) .....       | 52 |
| Tableau III- 2: Mesures d'absorbance des solutions étalons de Nickel(II) à différentes concentrations par SAA ..... | 55 |
| Tableau III- 3: Variances calculées pour les solutions étalons de nickel obtenu par SAA ...                         | 56 |
| Tableau III- 4: La matrice expérimentale de Box-Behnken .....                                                       | 59 |
| Tableau III- 5: ANOVA pour un modèle quadratique .....                                                              | 60 |
| Tableau III- 6: Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert) .....                             | 61 |
| Tableau III- 7: ANOVA pour un modèle quadratique réduit .....                                                       | 62 |
| Tableau III- 8: Résultats d'analyse suivant le quadratique réduit (Design Expert) .....                             | 62 |
| Tableau III- 9: Optimisation numérique des résultats de modélisation .....                                          | 65 |

# Sommaire

---

|                                                            |      |
|------------------------------------------------------------|------|
| DEDICACES .....                                            | I    |
| REMERCIEMENTS .....                                        | II   |
| ABREVIATIONS .....                                         | III  |
| LISTE DES FIGURES .....                                    | V    |
| LISTE DES TABLEAUX .....                                   | VIII |
| INTRODUCTION GENERALE .....                                | 1    |
| CHAPITRE I : THEORIES DES PROCEDES BAROMEMBRANAIRES        |      |
| I Introduction.....                                        | 4    |
| II Procédé de nanofiltration.....                          | 4    |
| II.1 Historique .....                                      | 4    |
| II.2 Définitions de la nanofiltration.....                 | 5    |
| II.3 Types de membranes nanofiltration .....               | 5    |
| II.3.1 Module à plan .....                                 | 5    |
| II.3.2 Module spiral.....                                  | 6    |
| II.3.3 Module tubulaire.....                               | 7    |
| II.3.4 Module à fibres vides .....                         | 7    |
| III. Principe de fonctionnement de la nanofiltration ..... | 8    |
| III.1 Filtration tangentielle .....                        | 8    |
| III.2 Filtration frontale.....                             | 8    |
| IV. Phénomène limitant de transfert de matière.....        | 8    |
| IV.1 Polarisation de la concentration .....                | 8    |
| IV.2 Colmatage .....                                       | 9    |
| V Nettoyage de la membrane .....                           | 10   |
| V.1 RINÇAGE EN AVANT (FORWARD FLUSH) .....                 | 10   |
| V.2 Rinçage vers l'arrière.....                            | 11   |
| V.3 Nettoyage chimique.....                                | 11   |
| V.4 Rinçage air/eau .....                                  | 11   |

## CHAPITRE 2 : NICKEL

|                       |    |
|-----------------------|----|
| I Introduction.....   | 14 |
| II Nickel.....        | 14 |
| II.1 Description..... | 14 |
| II.2 Propriétés ..... | 14 |

# Sommaire

---

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| II.3 Application .....                                     | 14 |
| II.4 Toxicité .....                                        | 17 |
| II.4.1 Voies d'exposition .....                            | 17 |
| II.4.2. Mécanismes de toxicité .....                       | 18 |
| II.4. 3 Conséquences pour la santé humaine .....           | 18 |
| II.4.4 Impact sur l'environnement.....                     | 19 |
| II.4.5. Impacts sur la faune .....                         | 20 |
| II.4.6. Bioaccumulation .....                              | 20 |
| II.4.7. Impact global .....                                | 20 |
| CHAPITRE 3 : MODELISATION PAR LES PLANS D'EXPERIENCES      |    |
| I Introduction.....                                        | 22 |
| II Intérêt des plans d'expériences .....                   | 22 |
| III Méthodes d'analyse.....                                | 24 |
| III.1 Dosage par spectrométrie d'absorption atomique ..... | 24 |
| IV Concept fondamental des plans d'expériences .....       | 25 |
| IV.1 Réponse .....                                         | 25 |
| IV.2 Facteurs : .....                                      | 25 |
| IV.3 Domaines d'un facteur : .....                         | 25 |
| IV.4 Espace d'expérimentation : .....                      | 26 |
| IV.5 Domaine d'étude : .....                               | 26 |
| IV.6Variables codées : .....                               | 27 |
| IV.7 Matrices d'expériences : .....                        | 27 |
| IV.8 Effet d'un facteur : .....                            | 28 |
| IV.9 Effet d'interaction : .....                           | 28 |
| IV.10 Surfaces des réponses.....                           | 29 |
| V Fondement de modélisation mathématique .....             | 30 |
| VI Différents plans d'expériences .....                    | 30 |
| VI.1 Définition du Plan de Box-Behnken : .....             | 30 |
| VI.1.1 Élaboration des plans Box-Behnken : .....           | 31 |
| VI.1.2 Caractéristiques des plans Box-Behnken : .....      | 32 |
| VI.1.3 Avantages des plans de Box-Behnken : .....          | 32 |
| VI.1.4 Calcul et raffinements du modèle .....              | 32 |
| VI.1.4.1 Analyse de la variance (ANOVA) .....              | 32 |

# Sommaire

---

|                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| VI.1.4.2 PROBABILITE (P).....                                   | 33 |
| VI.1.4.3 Coefficient de détermination.....                      | 33 |
| VI.1.4.4 Validation du modèle. ....                             | 34 |
| VI.1.4.5 Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses : ..... | 35 |

## PARTIE EXPERIMENTALE

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| I Introduction.....                                                                        | 38 |
| II Réactifs chimiques.....                                                                 | 38 |
| III Appareils et instruments de mesure .....                                               | 39 |
| IV Procède de nanofiltration .....                                                         | 39 |
| IV.1 Etude sur pilote .....                                                                | 39 |
| IV.1.1 Fonctionnement général de pilote .....                                              | 39 |
| IV.2 Description de la membrane de nanofiltration .....                                    | 41 |
| V Réalisation des expériences de nanofiltration .....                                      | 42 |
| V.1 Nettoyage.....                                                                         | 43 |
| VI Méthodes d'analyse.....                                                                 | 43 |
| VI.1 Dosage par spectrométrie d'absorption atomique.....                                   | 43 |
| VII Paramètres opératoires étudiés .....                                                   | 44 |
| VII.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant .....                | 44 |
| VII.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions salées .....      | 44 |
| VII.3. Point de charge nulle (PCN) .....                                                   | 44 |
| VII.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques ..... | 44 |
| VIII Expériences pour modélisation par des plans d'expériences .....                       | 45 |

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

|                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------|----|
| I Introduction.....                                                         | 47 |
| II Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau.....         | 47 |
| II. 1 Etude de la conversion du procédé de nanofiltration .....             | 48 |
| III Evaluation de la perméabilité hydraulique de la membrane aux sels ..... | 49 |
| IV Point de charge nulle.....                                               | 50 |
| V Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au métal.....         | 51 |
| V.1 Détermination de coefficient de transfert de masse .....                | 52 |
| V 2. Coefficient de diffusion du nickel .....                               | 52 |

# Sommaire

---

|                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| VI Prédominance des espèces de nickel par le logiciel Médusa .....                | 53 |
| VII. Dosage du nickel nitrate par la SAA .....                                    | 54 |
| VII.1. Courbe d'étalonnage .....                                                  | 54 |
| VII.2. Validation de la méthode de dosage .....                                   | 55 |
| VII.2.1. Calcul des variances .....                                               | 55 |
| VII.2.2 Test d'homogénéité des variances .....                                    | 56 |
| VII.2.2.1 Test de Cochran .....                                                   | 56 |
| VII.2.2.2 Test de Bartlett.....                                                   | 56 |
| VII.2.3 Essais de répétabilité.....                                               | 57 |
| VII.2.3.1 Variance de répétabilité .....                                          | 57 |
| VII.2.3.2 Écart type de répétabilité .....                                        | 58 |
| VII.2.3.3 Coefficient de variation de répétabilité (équation 19) .....            | 58 |
| VIII Modélisation par le plan de Box-Behnken .....                                | 58 |
| VIII.1 Introduction .....                                                         | 58 |
| VIII.2 Traitement statistique .....                                               | 59 |
| VIII.2.1 Analyse de la variance (ANOVA).....                                      | 60 |
| VIII.2.1.1 Modèle quadratique .....                                               | 60 |
| VIII.2.1.2 Modèle quadratique réduit.....                                         | 61 |
| VIII.2.2 Méthodologie des surfaces de réponses .....                              | 62 |
| VIII.2.3 Optimisation numérique de la modélisation de la rétention de Ni(II)..... | 64 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....                                                 | 71 |

# **Introduction générale**

# Introduction générale

---

Dans le champ de l'hydrométallurgie, la nanofiltration (NF) se distingue désormais comme une méthode efficace pour l'extraction et la récupération des métaux en solution, en particulier le nickel qui joue un rôle crucial dans des domaines industriels tels que l'électrochimie, la métallurgie et la production d'alliages. La nanofiltration, avec ses bénéfices économiques et écologiques, se présente comme une option séduisante par rapport aux techniques de traitement traditionnelles.

L'approche traditionnelle d'optimisation des processus de séparation consiste à examiner l'impact de chaque paramètre individuellement. Toutefois, cette approche nécessite une multitude d'expériences, ce qui fait grimper le temps de travail et les frais expérimentaux. Pour optimiser le processus et minimiser le nombre de tentatives, l'application des plans d'expériences constitue une approche plus rapide et plus efficiente. Dans le cadre des diverses techniques statistiques d'optimisation, le plan Box-Behnken est fréquemment employé pour étudier l'effet conjoint de plusieurs paramètres et identifier les interactions qui peuvent exister entre ces derniers. Cette méthode favorise aussi l'élaboration d'un modèle mathématique apte à estimer avec précision les conditions idéales du processus.

Cette recherche vise principalement à modéliser et optimiser le processus de nanofiltration du Ni (II) grâce au plan d'expériences Box-Behnken, dans le but d'analyser l'impact des paramètres opérationnels sur les performances de séparation et d'identifier les conditions expérimentales optimales.

Ce manuscrit est structuré en trois sections majeures. La section initiale théorique aborde des concepts généraux concernant la nanofiltration, le nickel et les techniques de modélisation statistique. La seconde section se focalise sur l'équipement utilisé, le pilote de nanofiltration et la procédure expérimentale mise en place. Finalement, la dernière section compile les résultats d'expérimentation et leurs analyses, dans l'intention de déterminer les conditions idéales pour la nanofiltration du Ni(II).

L'étude se conclut par une synthèse globale qui récapitule les résultats majeurs obtenus tout au long de celle-ci.

# **Chapitre I : Théories des procédés baromembranaires**

## I Introduction

L'expansion de l'urbanisation, des processus industriels et d'extraction minière a provoqué une hausse significative du volume et de la variété des polluants déversés dans l'environnement, surtout en ce qui concerne les ressources hydriques. Les métaux lourds, parmi les polluants, constituent un enjeu environnemental de premier plan du fait de leur toxicité, de leur dimension minuscule et de leurs conséquences délétères sur les êtres vivants. Par conséquent, leur suppression représente un enjeu crucial dans le secteur du traitement des eaux.

Afin de diminuer leur présence dans les environnements aquatiques, diverses techniques ont été appliquées, comme la coagulation, la précipitation chimique, l'échange d'ions, l'adsorption et les processus de séparation membranaire.

Les méthodes membranaires, grâce à leurs nombreux atouts tels qu'un fonctionnement ininterrompu, une consommation d'énergie réduite et un impact environnemental minimal, sont désormais indispensables dans le processus de purification et de traitement de l'eau. Ces technologies offrent aussi la possibilité d'utiliser de manière efficace diverses sources d'eau, y compris les eaux marines et océaniques qui étaient auparavant compliquées à exploiter en raison de contraintes techniques et économiques. Des techniques comme l'osmose inverse et la nanofiltration fonctionnent comme des filtres sélectifs capables d'éliminer efficacement les métaux lourds et autres polluants, tout en générant une eau de grande qualité. Du fait de leur efficacité, les technologies basées sur des membranes se développent rapidement et sont couramment employées dans la fabrication d'eau potable ainsi que dans le traitement et la récupération des eaux résiduaires [1].

## II Procédé de nanofiltration

### II.1 Historique

La nanofiltration est une technologie de séparation membranaire qui a émergé récemment et dont l'évolution est étroitement liée aux avancées dans le domaine de l'osmose inverse. Les premières membranes utilisées pour la nanofiltration ont été développées à partir de membranes en cellulose, initialement conçues pour les procédés d'osmose inverse. À partir des années 1970, les scientifiques ont commencé à explorer une approche innovante de filtration, combinant les principes de l'osmose inverse et de l'ultrafiltration, ce qui a donné naissance à une méthode intermédiaire possédant des propriétés distinctives par rapport aux deux procédés. Cette technique hybride a permis de créer des membranes capables de retenir certains ions et molécules tout en offrant un débit de filtration plus élevé. En 1976,

# Chapitre I : Bases théoriques sur les procédés baromembranaires

---

L'entreprise Fluide System a mis en œuvre cette technologie pour le traitement et l'adoucissement de l'eau de mer, constituant ainsi une étape clé dans le développement de cette procédure. Par la suite, le terme « nanofiltration » est devenu une dénomination commerciale utilisée par la société Film Tec. Selon la Fédération Internationale de Laiterie (1992), le préfixe « nano » désigne l'échelle nanométrique des pores des membranes, ce qui explique leur capacité à séparer des composés de petite taille tout en laissant passer certaines substances dissoutes [2].

## II.2 Définitions de la nanofiltration

La nanofiltration est une technique de séparation par membrane située entre l'ultrafiltration (UF) et l'osmose inverse (OI). Elle permet de séparer des composés dont la taille est de l'ordre du nanomètre, ce qui correspond à des molécules relativement petites. Les membranes de nanofiltration présentent un seuil de coupure intermédiaire et fonctionnent généralement à des pressions plus faibles que celles utilisées en osmose inverse, ce qui entraîne une consommation d'énergie plus réduite [3].

En général, ce type de membrane ne retient pas les composés organiques non ionisés ayant une masse molaire inférieure à 200 g/mol ni les sels monovalents. En revanche, elle est capable de retenir les composés organiques non ionisés dont la masse molaire dépasse 250 g/mol ainsi que les ions multivalents tels que les alcalino-terreux : calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), et les métaux lourds tels que : nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ), cadmium ( $\text{Cd}^{2+}$ ), zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ), fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ), etc. ou encore les sulfates, nitrates, etc. Cette propriété rend la nanofiltration particulièrement adaptée au traitement des eaux dures et des eaux contenant différents contaminants métalliques [4,5].

## II.3 Types de membranes nanofiltration

### II.3.1 Module à plan

Est l'un des premiers types de modules membranaires conçus pour les processus de filtration (figure I.1). Cette configuration est basée sur le système des filtres-presses et se compose d'un empilement de membranes plates disposées entre deux plaques de support [6,7].

En général, ces membranes sont disposées avec des séparateurs qui facilitent le passage du fluide à filtrer. La nourriture se déplace en parallèle à la surface de la membrane, facilitant ainsi la distinction entre le perméat, qui passe à travers la membrane, et le rétentat qui persiste dans son flux au sein du module. Ce genre de dispositif propose une vaste zone de filtration

qui peut osciller entre 100 et 400 m<sup>2</sup> pour chaque m<sup>3</sup> de volume occupé. Il a aussi l'atout d'être simple à démonter, à nettoyer et à changer. Néanmoins, malgré ces atouts, les modules plans sont actuellement moins répandus dans les applications industrielles à grande échelle du fait de leur prix relativement onéreux, de l'espace considérable qu'ils occupent et de leur tendance au colmatage qui exige fréquemment une phase de préfiltration [8,9].

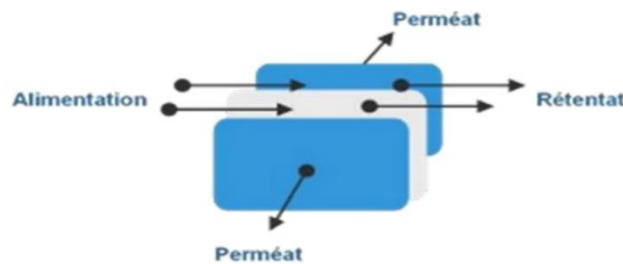


Figure I- 1: Module plane

### II.3.2 Module spiral

L'une des configurations les plus fréquemment employées dans les processus de séparation membranaire est le module en spirale (figure I.2).

Dans ce type de module, les feuilles de membranes planes sont combinées à des séparateurs et des drains avant d'être enroulées en spirale autour d'un tube central poreux conçu pour recueillir le perméat. Cette configuration crée un cylindre à plusieurs couches où le perméat s'écoule lentement vers le tube de collecte, pendant que la solution d'alimentation passe axialement à travers les canaux générés entre les membranes. Des séparateurs en forme de maillage sont disposés entre les feuilles de membranes pour conserver un espace qui facilite l'écoulement latéral du fluide et génère des turbulences favorisant le transfert de matière. Les modules en spirale sont généralement de petite taille et leur dimension peut varier en fonction des applications industrielles [10].

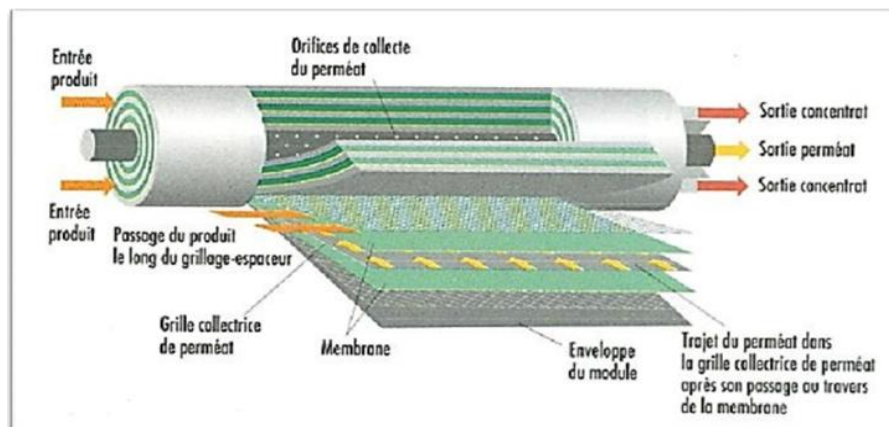


Figure I- 2:Module spiral

### II.3.3 Module tubulaire

Possèdent une structure assez simple, ce qui favorise leur emploi courant dans les laboratoires éducatifs et les recherches expérimentales. Ce genre de module (figure I.3) rend plus aisé l'analyse des phénomènes hydrodynamiques, tels que le calcul du nombre de Reynolds et l'estimation des coefficients de transfert de matière. Les modules tubulaires sont composés d'une ou plusieurs membranes, qui peuvent être organiques ou inorganiques, et ont une configuration cylindrique. Ces membranes ont généralement un diamètre interne allant de 4 à 25 mm, ce qui favorise le passage de la solution à traiter à l'intérieur du tube [6,9,10 ,11].

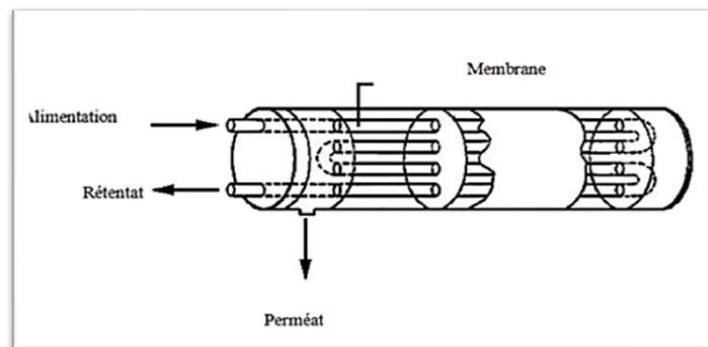


Figure I- 3:Module tubulaire

### II.3.4 Module à fibres vides

Les modules à fibres creuses (figure I.4) sont constitués d'une trame de fibres minces. La membrane présente une couche de peau dense qui garantit sa sélectivité, tandis que la sous-structure poreuse fournit le soutien mécanique indispensable. Ces dispositifs sont très compacts, économiques et conçus pour des fluides de faible viscosité qui présentent un risque minime d'obstruction [11,12].

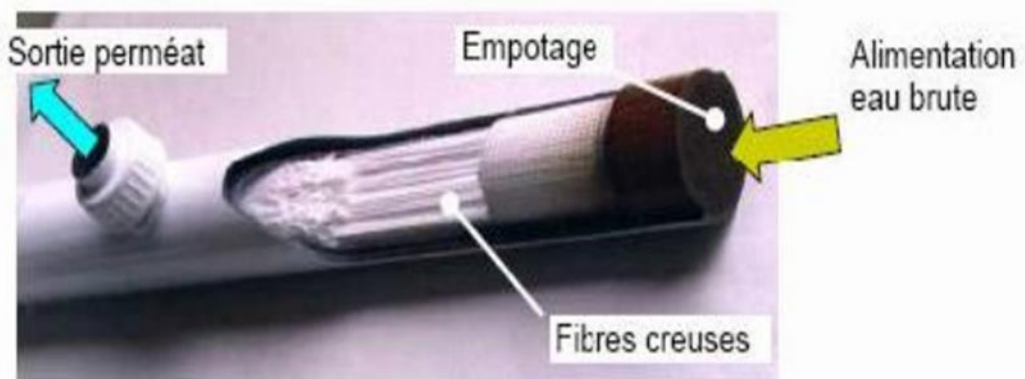


Figure I- 4:Modules à fibres creuses

### III. Principe de fonctionnement de la nanofiltration

Repose principalement sur deux mécanismes de séparation : l'effet de taille, qui agit sur les molécules neutres ou non chargées, et l'effet de charge ou de répulsion électrostatique, qui intervient dans la séparation des espèces ionisées. Grâce à ces caractéristiques, la nanofiltration trouve de nombreuses applications dans plusieurs domaines, notamment le traitement des eaux saumâtres, l'épuration des eaux usées industrielles, l'hydrométallurgie ainsi que certaines opérations dans l'industrie agroalimentaire. De plus, cette technologie présente l'avantage de pouvoir fonctionner sans l'ajout de produits chimiques secondaires, ce qui la rend intéressante du point de vue environnemental et économique [12,13].

#### III.1 Filtration tangentielle

Filtration par membrane tangentielle Grâce à l'action d'une pompe, le fluide s'écoule parallèlement à la membrane depuis un réservoir [13,14].

#### III.2 Filtration frontale

Filtration en frontal. Le flux de la solution d'alimentation se fait en direction perpendiculaire à la membrane [13,9].

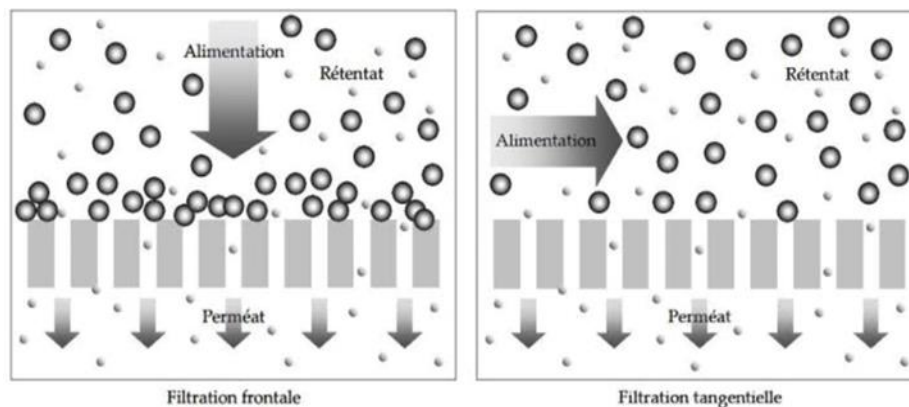


Figure I- 5: Représentation schématique de la filtration frontale et de la filtration tangentielle

### IV. Phénomène limitant de transfert de matière

#### IV.1 Polarisation de la concentration

L'accumulation de solutés à la surface de la membrane conduit au phénomène de polarisation de concentration, ce qui entraîne une concentration accrue du soluté à cette surface (figure I.6). Lorsque la source d'énergie est coupée et que le flux de perméat est entravé, la

polarisation de concentration reste imperceptible. Si l'on suppose que la concentration est unidimensionnelle selon un axe perpendiculaire à la membrane, le flux global du perméat correspond à l'addition du flux de rétrodiffusion et du flux de convection [15,16].

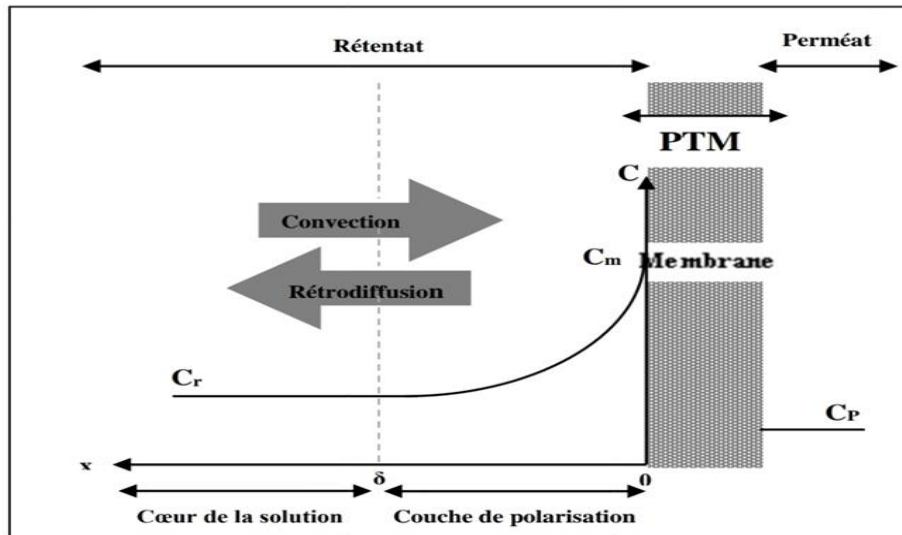


Figure I- 6: Phénomène de polarisation de concentration

### IV.2 Colmatage

Dans les processus de nanofiltration, l'obstruction des membranes est une occurrence fréquente. Ceci se produit lorsque des particules, des substances organiques, des sels ou des micro-organismes s'entassent à la surface de la membrane ou à l'intérieur de ses pores. Cette accumulation entraîne une obstruction graduelle qui diminue le débit du perméat et réduit l'efficacité de la filtration. Ainsi, il est fréquent que le système nécessite des opérations de nettoyage ou de prétraitement pour préserver l'efficacité de la membrane [17,18].

#### a) Mécanismes de colmatage

- ❖ Obstruction complète des pores de la membrane [19,20].
- ❖ Obstruction partielle des pores (adsorption des particules par les pores) [21].
- ❖ Obstruction interne des pores [15,22].
- ❖ Formation d'un dépôt de gâteau sur la membrane [23,24].

### b) Type de colmatage

Selon la nature du colmatant, on identifie les différentes formes de colmatage (figure I-7) suivantes :

- Formation de biofilms par bio-colmatage [25].
- ➤ Obstruction due à des substances colloïdales [26].
- ➤ Obstruction due à la précipitation de sels solubles [26,27].

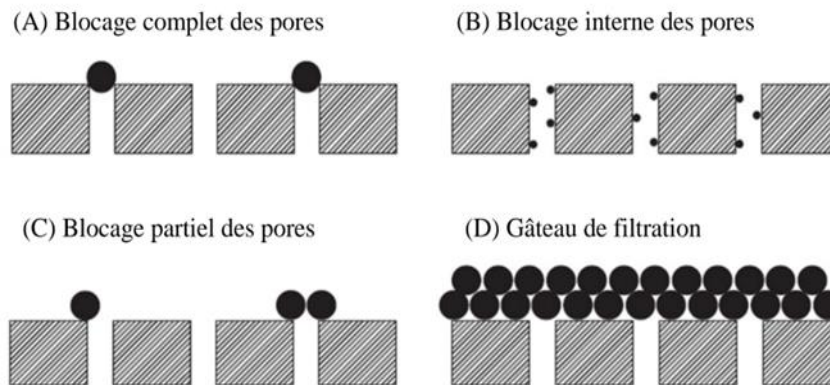


Figure I- 7: Mécanismes de colmatage

## V Nettoyage de la membrane

### V.1 Rinçage en avant (forward flush)

Implique de faire passer l'eau d'alimentation ou le perméat à travers la membrane dans le même sens que pendant la phase de filtration (figure I-8). Au cours de cette procédure, un flux plus intense que celui employé lors de la production est généralement mis en œuvre pour générer des turbulences hydrodynamiques. Ces perturbations facilitent le détachement et l'élimination des particules accumulées à la surface de la membrane. Cependant, cette technique est insuffisante pour l'élimination des particules emprisonnées dans les pores de la membrane ; dans ce contexte, un lavage en arrière se révèle plus performant [28,29].

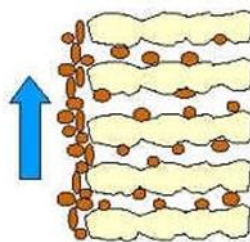


Figure I- 8: Rinçage vers l'avant

### V.2 Rinçage vers l'arrière

Le processus de filtrage se réalise dans la direction inverse (figure I-9). Le perméat est exposé à une pression du côté de l'alimentation du système, avec un taux d'écoulement qui est le double de celui employé durant la filtration. Si ce lavage ne suffit pas, un nettoyage avec des produits chimiques est nécessaire. Durant un processus de nettoyage chimique, les membranes sont plongées dans une solution de javel, de peroxyde d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique. On commence par immerger les membranes dans la solution pendant quelques minutes, puis on procède à un rinçage (à l'avant ou à l'arrière) pour débarrasser les impuretés [30,31,32].

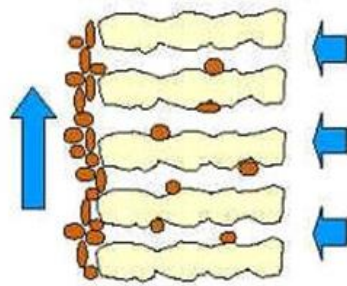


Figure I- 9: Rinçage vers l'arrière

### V.3 Nettoyage chimique

Ce processus implique une série de lavages acides et basiques, suivis d'étapes de rinçage. Un nettoyage peut prendre entre 30 et 60 minutes. Les opérations de nettoyage sont habituellement réalisées à la température maximale que la membrane peut tolérer sans détérioration, afin d'optimiser l'efficacité, généralement entre 60 et 80 °C. Le nettoyeur doit être à la fois performant pour supprimer l'agent de colmatage et sans danger pour les membranes et le processus. Par exemple, les solutions d'HCl ne peuvent pas être utilisées en présence d'acier inoxydable [33,34,35].

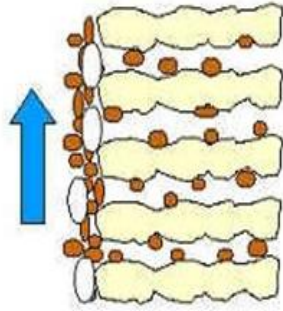
### V.4 Rinçage air/eau

C'est une méthode de nettoyage « vers l'avant » (figure I-10) qui impose l'introduction d'air dans le courant d'eau passant à travers les membranes. Ce mélange génère une turbulence plus forte que le simple lavage à l'eau, facilitant de ce fait l'élimination efficace des impuretés. Conçue par Nuonen partenariat avec DHV et X-flox, cette technique offre la possibilité de nettoyer les membranes grâce à une force de pompage réduite tout en préservant une vitesse

## Chapitre I : Bases théoriques sur les procédés baromembranaires

---

de flux D'eau stable. L'agitation du liquide est amplifiée par les bulles d'air créées lors du rinçage, ce qui optimise l'efficacité du nettoyage et diminue la formation de dépôts sur la membrane [36,37].



**Figure I- 10:** *Rinçage (air /eau)*

## **Chapitre 2 : NICKEL**

# Chapitre 2: NICKEL

---

## I Introduction

Le nickel, qui est un métal de transition (Ni,  $Z = 28$ ), se trouve en grande quantité dans la nature et est réputé pour sa capacité à résister à la corrosion et son excellente stabilité thermique. On l'utilise principalement pour la production d'acier inoxydable, d'alliages industriels et de batteries rechargeables. Même s'il est indispensable en petite quantité pour certains êtres vivants, le nickel peut se révéler toxique lorsqu'il est présent en grande concentration. De ce fait, il représente un aspect crucial tant du point de vue industriel qu'environnemental [38].

## II Nickel

### II.1 Description

Le nickel est un métal de transition d'apparence blanc argenté, appartenant au groupe 10 du tableau périodique. Il a été découvert en 1751 par le chimiste suédois Axel Fredrik Cronstedt lors de l'analyse d'un minerai appelé niccolite. Ce métal se caractérise par une excellente résistance à la corrosion, une grande stabilité chimique et une forte capacité à former des alliages métalliques. Grâce à ces propriétés, le nickel est largement utilisé dans divers secteurs industriels, notamment dans la production d'aciers inoxydables, la fabrication d'alliages spécifiques ainsi que dans les procédés électrochimiques [39].

### II.2 Propriétés

Le nickel se distingue par son apparence argentée métallique et sa densité assez élevée. Il a une conductivité thermique et électrique élevée, ce qui le rend particulièrement attrayant pour diverses applications industrielles. En outre, son caractère ferromagnétique lui donne des caractéristiques particulières utilisées dans divers secteurs technologiques (tableau I-1) [40,41].

### II.3 Application

#### 1. Applications industrielles du nickel :

Grâce à ses propriétés physico-chimiques stables, le nickel trouve des applications dans de nombreux domaines, notamment la métallurgie, les énergies nouvelles, le traitement de surface, la préparation de matériaux et la protection de l'environnement. Ses principales applications sont les suivantes :

\*Production d'acier inoxydable et d'alliages : L'acier inoxydable (figure I-11) est un domaine d'application traditionnel et essentiel du nickel. Ce dernier améliore la résistance à la

## Chapitre 2: NICKEL

corrosion, la ductilité et la soudabilité de l'acier inoxydable et constitue l'élément d'alliage principal des aciers inoxydables austénitiques. Par ailleurs, le nickel peut former des alliages avec divers métaux tels que le fer, le chrome, le cuivre et l'aluminium afin de préparer des alliages spéciaux à haute résistance mécanique et à haute température, largement utilisés dans l'aérospatiale, la construction navale, l'équipement chimique, la construction de ponts et d'autres secteurs [41].

**Tableau I- 1:***Propriétés physicochimiques du nickel*

|                           |                                             |
|---------------------------|---------------------------------------------|
| Nom                       | Nickel                                      |
| Symbole                   | Ni                                          |
| Nombre atomique           | 28                                          |
| Etat de matière           | Solide                                      |
| Rayon atomique            | 124 pm                                      |
| Masse molaire             | 58 ,69 g.mol <sup>-1</sup>                  |
| Densité                   | 8,90 g.cm <sup>-3</sup>                     |
| Point de fusion           | 1455°C                                      |
| Point d'ébullition        | 2913°C                                      |
| Réactivité                | Stable à l'air sec                          |
| Etats d'oxydation         | +2 (le plus stable parfois +3)              |
| Oxydation                 | S'oxyde lentement en présence de d'humidité |
| Résistance à la corrosion | Très élevée (couche protectrice)            |



**Figure I- 11:***Illustration d'applications industrielles du nickel et ses alliages*

Domaine des batteries pour énergies nouvelles : Le nickel est un élément crucial dans la composition des matériaux de cathode pour les batteries lithium-ion (figureI-12). Il contribue

## Chapitre 2: NICKEL

à augmenter la densité énergétique et la capacité de stockage des batteries tout en contrôlant les coûts de fabrication, ce qui le transforme en une ressource essentielle pour les matériaux de cathode ternaires riches en nickel. L'expansion mondiale du marché des véhicules électriques a fait du secteur des batteries le domaine d'application où la demande en nickel augmente le plus rapidement [41,42].



Figure I- 12: Rôle du nickel dans les matériaux de cathode des batteries lithium-ion pour véhicules électriques

### 2. Applications agricoles du nickel :

Dans le domaine de l'agriculture, le nickel a une importance spécifique en tant qu'oligo-élément indispensable à la croissance de certaines plantes (figure I-13). Cependant, il est nécessaire de surveiller sa présence, car des concentrations trop élevées peuvent causer des dommages aux cultures et déranger l'équilibre du sol [43].



Figure I- 13: Rôle du nickel dans l'activité de l'uréase et effets de sa carence sur les plantes

## Chapitre 2: NICKEL

---

### 3. Applications médicales du nickel :

Dans le secteur médical, le nickel est incorporé dans des alliages particuliers (figure I-14) qui servent à la production d'instruments médicaux. Ses caractéristiques mécaniques et sa longévité répondent aux critères techniques de ce domaine, particulièrement dans les applications chirurgicales et orthodontiques [42,43].



**Figure I- 14:** *Utilisation du nickel dans les alliages médicaux pour instruments chirurgicaux et dispositifs orthodontiques*

### II.4 Toxicité

Le nickel (Ni) est un métal largement répandu dans l'environnement et exploité dans une variété de secteurs (alliages, batteries, électro placage, bijoux, etc.). Malgré l'utilisation de quantités infimes de nickel par certains organismes comme les plantes, son importance cruciale chez l'homme n'est pas confirmée et il est principalement perçu comme toxique à des niveaux d'exposition élevés [43].

#### II.4.1 Voies d'exposition

Les modes d'exposition prépondérants chez l'individu sont :

*Inhalation* : présence de particules ou de vapeurs de nickel dans l'atmosphère (par exemple, sur le lieu de travail).

*Consommation* : eau, nourriture à haute teneur en nickel (chocolat, légumes, etc.).

*Contact cutané* : en particulier pour les composés solubles dans le nickel [44].

## Chapitre 2: NICKEL

---

### II.4.2. Mécanismes de toxicité

#### *Oxydative et mitochondriale :*

La toxicité du nickel se manifeste principalement par le déclenchement d'un stress oxydatif et de lésions mitochondriales, ce qui perturbe le métabolisme cellulaire et entraîne l'apoptose (mort cellulaire programmée) [45].

Modifications épigénétiques des recherches indiquent que l'exposition au nickel peut entraîner des changements épigénétiques, tels que l'hyperméthylation de l'ADN, susceptibles de perturber la régulation des gènes et potentiellement conduire à des cas de cancer.

### II.4. 3 Conséquences pour la santé humaine

#### *a) Système respiratoire :*

- ✓ L'inhalation de composés de nickel peut entraîner :
- ✓ Irritation des tractus respiratoires.
- ✓ Fibrose des poumons.
- ✓ Modifications structurelles du nez et des poumons.
- ✓ Augmentation du risque de cancers des poumons et des sinus (particulièrement pour les sulfures et les oxydes) [46].

#### *b) Toxicité neurotoxique :*

Le nickel a la capacité de déranger le système nerveux en produisant des radicaux libres et en influençant les fonctions enzymatiques du cerveau, ce qui peut entraîner des déviations comportementales et une perturbation des processus neuronaux [46].

#### *c) Allergies et immunotoxicité :*

De nombreuses personnes souffrent d'une dermatite de contact due au nickel (une réaction allergique de la peau).

Pour certains individus, l'exposition peut provoquer une hypersensibilité globale du système immunitaire [46].

#### *d) Classification cancérigène :*

L'IARC (l'Agence internationale de recherche sur le cancer) classe les composés de nickel (figure I-15), à l'exception du nickel pur, comme cancérigènes pour l'homme (Groupe 1), en raison de preuves suffisantes d'une association avec le cancer respiratoire chez les travailleurs exposés [47].



Figure I- 15:Schéma récapitulatif de la toxicité du nickel chez l'humain

### II.4.4 Impact sur l'environnement

Le nickel est un élément métallique naturellement présent dans la croûte terrestre, toutefois, les activités humaines amplifient considérablement sa présence dans divers éléments de l'environnement tels que les sols, les rivières, les sédiments et même l'atmosphère. Quand il est libéré en grandes quantités provenant de mines, d'émissions industrielles ou de la dispersion de résidus miniers, il dépasse les seuils que les écosystèmes peuvent supporter sans encourir de dommages concrets [44,46].

#### *Pollution des terres :*

Le nickel atteint les sols par le biais de dépôts atmosphériques (comme la poussière et les fumées) ainsi que par l'écoulement des eaux polluées (figure I-16). Avec le temps, cela amplifie l'accumulation de nickel dans la couche superficielle du sol, ce qui modifie la structure microbienne du sol et entrave le développement des végétaux [46].

#### *Contamination de l'eau :*

Le nickel peut être présent dans les cours d'eau et les eaux souterraines en raison des déversements industriels. Il est néfaste pour une multitude d'organismes aquatiques : les poissons, les crustacés et les algues risquent de subir des atteintes aux branchies, au foie ou aux systèmes reproducteurs [47].

## Chapitre 2: NICKEL

---

### II.4.5. Impacts sur la faune

Le contact avec des sols et des eaux polluées, ou leur ingestion, peut entraîner des problèmes physiologiques chez les animaux. Quelques oiseaux et mammifères ont la capacité d'accumuler le nickel dans leurs tissus, ce qui provoque des dysfonctionnements métaboliques et reproductifs [46,47].

### II.4.6. Bioaccumulation

Le nickel peut se concentrer dans la chaîne alimentaire, influençant indirectement les humains et d'autres espèces animales. Dans les zones à proximité des mines ou des installations industrielles, la concentration peut poser un problème majeur [47].

### II.4.7. Impact global

Sur le long terme, la contamination par le nickel participe à la détérioration des écosystèmes et peut nuire à la qualité de l'air, de l'eau et des terres, influant sur la santé des hommes et des animaux [47].



**Figure I- 16:** *Illustration des dommages environnementaux causés par la contamination au nickel*

**Chapitre 3 :**

**Modélisation par les Plans**

**d'Expériences**

### I Introduction

Aujourd'hui, les plans d'expériences sont largement employés dans les environnements industriels et les laboratoires de recherche. Ils représentent une méthode performante pour analyser des phénomènes généralement complexes et imprévisibles, tout en minimisant le nombre de tentatives nécessaires. Ainsi, cette approche permet d'optimiser les ressources tout en favorisant l'amélioration constante de la qualité et de la productivité.

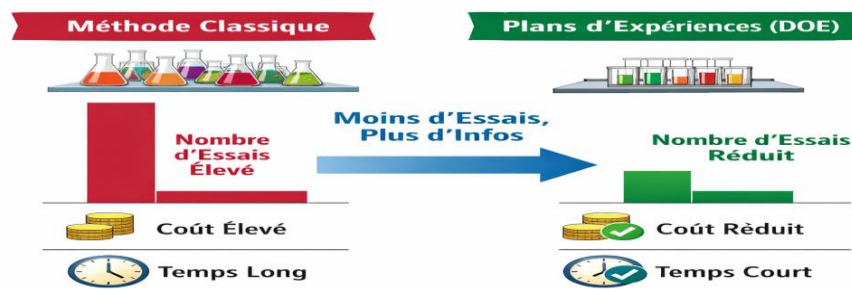
De plus, les plans d'expériences reposent sur des outils statistiques qui facilitent l'analyse de l'impact de divers facteurs sur les résultats réalisés. Leur stratégie est de mener une série d'expérimentations en ajustant méthodiquement les paramètres, dans le but de déterminer les conditions optimales. Sur la base des résultats obtenus, il est alors envisageable de suggérer un modèle qui illustre le comportement du phénomène examiné [47].

### II Intérêt des plans d'expériences

Les plans d'expériences constituent une méthode particulièrement efficace pour analyser des phénomènes souvent complexes, que ce soit dans les laboratoires de recherche ou dans le secteur industriel. Cette approche, à l'opposé des techniques traditionnelles qui examinent un seul paramètre à la fois, offre la possibilité d'évaluer plusieurs variables en même temps, tout en considérant leurs interrelations. Ceci fournit une perspective plus complète et plus fidèle du comportement du système en question.

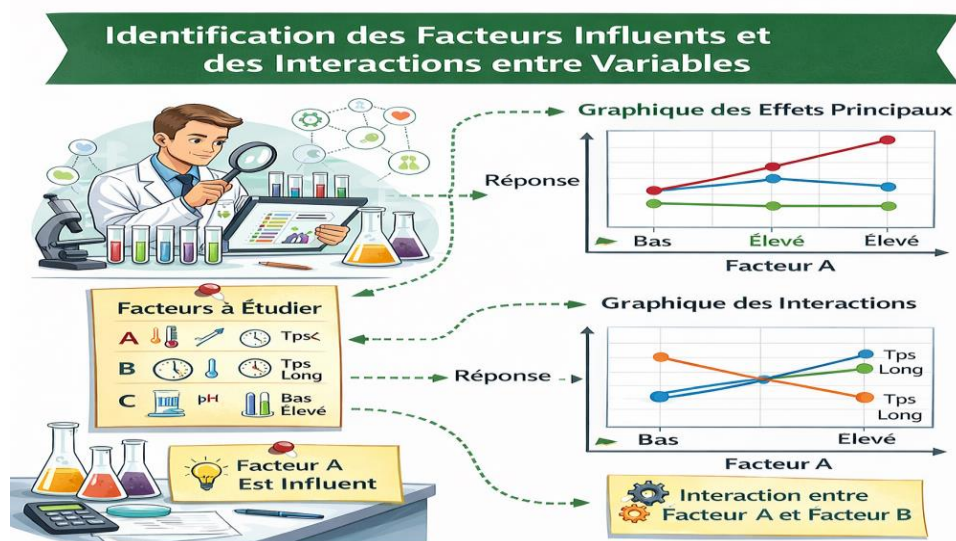
Un des atouts majeurs des plans expérimentaux est leur potentiel à diminuer de manière significative le nombre de tests requis (figureI-17). Effectivement, en structurant soigneusement les expériences, il est possible de recueillir un maximum d'informations pertinentes tout en réduisant le nombre de tests au minimum. Cette amélioration contribue non seulement à réduire les dépenses associées aux essais, mais également à économiser un temps essentiel, crucial dans les environnements industriels où la productivité est de la plus haute importance[48].

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences



**Figure I- 17:** Comparaison entre la méthode classique et les plans d'expériences en termes de nombre d'essais

De plus, les plans d'expériences permettent de repérer facilement les facteurs déterminants (figure I-18), c'est-à-dire ceux qui ont une influence notable sur la réponse analysée. Ils offrent aussi la possibilité de révéler les interactions entre ces éléments, ce qui est souvent ardu à identifier avec les méthodes conventionnelles. L'avantage considérable pour l'amélioration des procédés réside dans une connaissance approfondie du phénomène examiné [48].



**Figure I- 18:** Identification des facteurs influents et des interactions entre variables dans un plan d'expériences (DOE)

Ensuite, cette approche joue un rôle significatif dans l'amélioration des performances (figure I-19). Grâce à l'analyse des résultats obtenus, on peut identifier les conditions expérimentales idéales pour réaliser les meilleures performances, tant en qualité qu'en productivité ou en fiabilité. Les plans d'expériences ont donc une importance cruciale dans les stratégies d'amélioration continue [48].

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

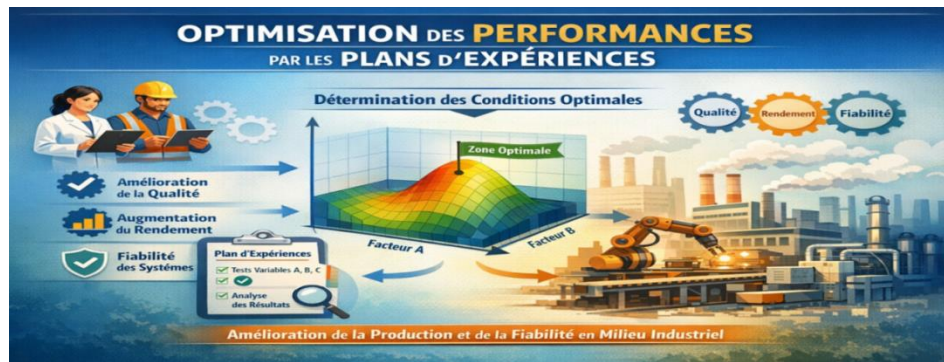


Figure I- 19: Optimisation des performances par les plans d'expériences

En fin de compte, ils offrent la possibilité d'élaborer des modèles mathématiques prédictifs, (figure I-20) qui ont la capacité de prévoir le comportement d'un système dans diverses conditions. Ces modèles sont un instrument utile dans le processus décisionnel, car ils offrent la possibilité de prévoir les résultats sans avoir à multiplier les essais (Méthode de Réponse de Surface) [49].

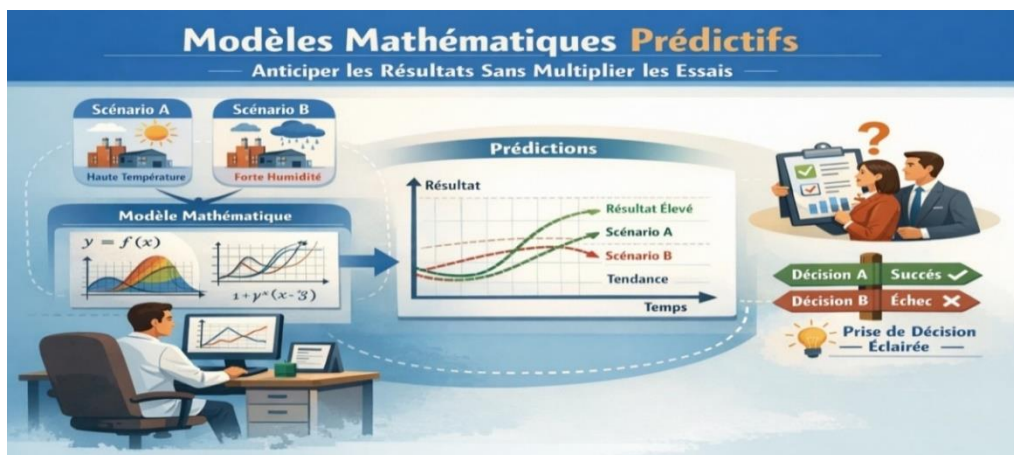


Figure I- 20: Elaboration des modèles mathématiques prédictifs

En synthèse, les plans d'expériences constituent une approche organisée, rentable et efficace pour examiner, saisir et perfectionner des systèmes complexes, tout en adhérant à une démarche d'innovation et de progression constante [48,49].

### III Méthodes d'analyse

#### III.1 Dosage par spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) (figure II-11) est une technique analytique largement utilisée dans le domaine environnemental pour la détermination des éléments majeurs ainsi que des traces métalliques dans différents types d'échantillons. Son principe

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

repose sur l'atomisation de la solution à analyser par introduction dans une flamme ou dans un four en graphite, afin de transformer les espèces métalliques en atomes libres capables d'absorber un rayonnement lumineux spécifique. Dans le mode flamme, l'atomisation est assurée grâce à un mélange air-acétylène, tandis qu'une lampe à cathode creuse émet la longueur d'onde caractéristique de l'élément recherché. L'intensité de l'absorption mesurée est proportionnelle à la concentration du métal présent dans l'échantillon [48,49].

### IV Concept fondamental des plans d'expériences

#### IV.1 Réponse

Dans toute expérience,

L'élément qui capte l'intérêt de l'expérimentateur est le résultat qu'il a observé ou déterminé à partir de sa recherche. On appelle cette mesure la réponse (figure I-21), et elle est influencée par un ou plusieurs éléments de l'expérience [48].

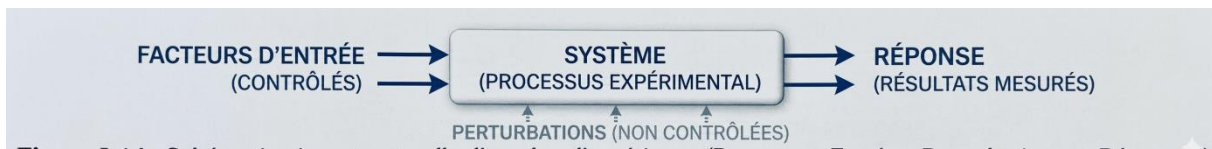


Figure I- 21: Schématisation d'un dispositif expérimental

#### IV.2 Facteurs :

Un facteur est une variable qui doit être maîtrisée et qui peut affecter la réponse observée. La différence essentielle entre la conception traditionnelle de variable et celle de facteur se trouve dans la nécessité qu'un facteur soit aisément modifiable [47, 48,49].

#### IV.3 Domaines d'un facteur :

Un facteur oscille entre deux niveaux : un niveau inférieur (-1) et un niveau supérieur (+1) (figure I-22). L'étendue d'un facteur englobe toutes les valeurs allant du niveau bas (-1) au niveau haut (+1) [49].



Figure I- 22: Domaine de variation du facteur

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

### IV.4 Espace d'expérimentation :

Un espace bidimensionnel (figure I-23) est utilisé pour représenter l'espace expérimental. Quand l'expérimentateur veut déterminer l'influence de deux éléments sur une réaction, ceux-ci sont représentés par des axes marqués et orientés. Le second axe est placé perpendiculairement au premier. Dans un système de coordonnées cartésiennes, l'axe un fait référence au facteur 1, tandis que l'axe deux est lié au facteur 2. Ainsi, l'espace expérimental englobe tous les points du plan « facteur 1  $\times$  facteur 2 », chaque point symbolisant une expérience envisageable [50].

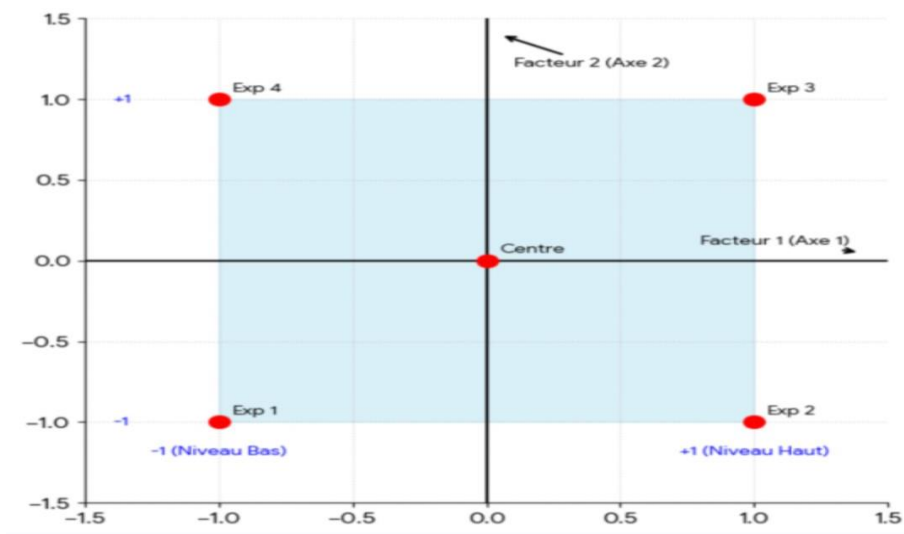


Figure I- 23: Représentation géométrique de l'espace expérimental bidimensionnel (plan : Facteur 1  $\times$  Facteur 2)

### IV.5 Domaine d'étude :

Concrètement, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace d'expérimentation pour effectuer ses recherches (figure I-24). On considère cette zone précise de l'espace expérimental comme le champ d'étude. On détermine ce dernier en se basant sur les niveaux supérieurs et inférieurs de chaque facteur. Chaque point dans le champ d'étude symbolise une expérience spécifique et clairement définie [50].

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

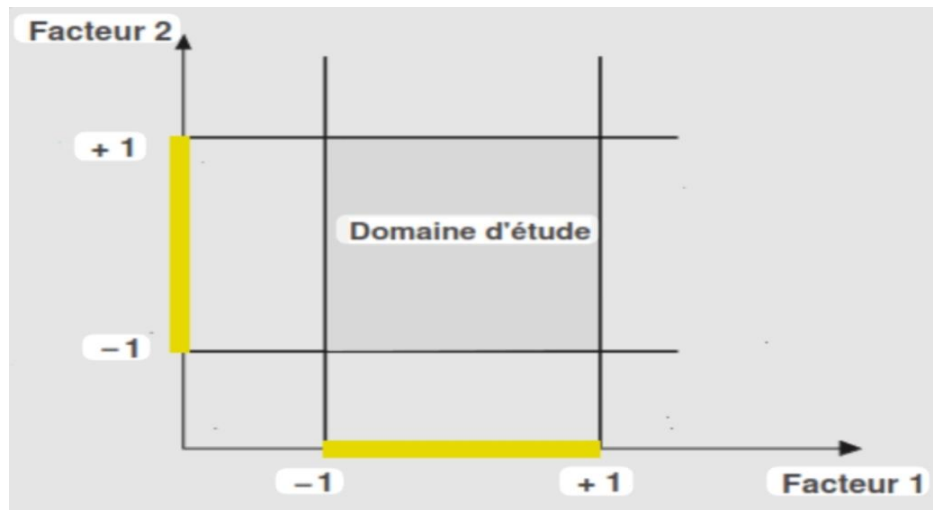


Figure I- 24: L'étude couvre l'ensemble des domaines correspondant aux différents facteurs

### IV.6 Variables codées :

Dans le cadre des plans d'expériences, les variables réelles sont souvent converties en variables codées (figure I-25) pour simplifier l'analyse statistique des données. Cette procédure vise à normaliser les diverses mesures sur une échelle adimensionnelle, généralement entre -1 et +1, où -1 indique un niveau bas et +1 un niveau haut. Cette méthode facilite la compréhension des impacts des facteurs et renforce la robustesse des modèles mathématiques employés pour l'analyse [49,50].

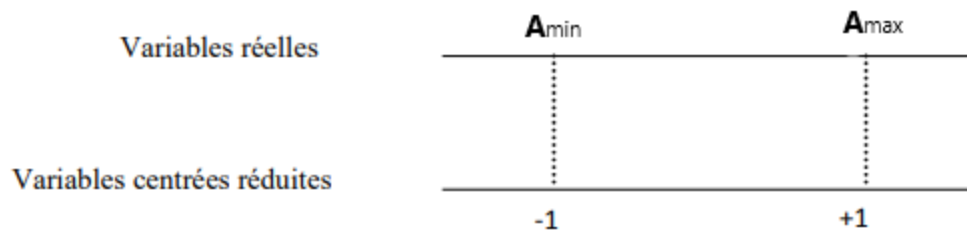


Figure I- 25: Variables standardisées

Le processus de conversion des variables de source A en variables codées X, et vice versa, est décrit par l'équation (1).

$$X = (A - A_0) / \text{Pas} \quad (1)$$

### IV.7 Matrices d'expériences :

L'élément clé dans l'application des plans d'expériences est la matrice d'expérience. Elle prend la forme d'une table qui compile toutes les combinaisons possibles des facteurs analysés. Chaque ligne représente une expérience de test, alors que chaque colonne illustre un facteur habituellement présenté sous forme de code. Cette méthode offre une structure efficace pour

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

---

organiser les essais et examiner de façon méthodique les impacts individuels ainsi que les interrelations entre les variables [49].

### IV.8 Effet d'un facteur :

Dans le contexte des designs expérimentaux factoriels complets, l'effet principal d'un facteur illustre l'impact moyen de ce facteur sur la variable de réponse, indépendamment des autres facteurs inclus dans le modèle. On évalue cette influence en mettant en parallèle les moyennes des réponses observées pour les différents niveaux du facteur à l'étude. Par exemple, dans un plan factoriel à deux niveaux (-1, +1), l'effet principal est déterminé en calculant la différence entre la moyenne des réponses lorsqu'on est au niveau élevé du facteur et la moyenne des réponses lorsqu'on est au niveau bas du facteur. Cette approche fournit une évaluation de l'impact spécifique du facteur sur la réaction et facilite l'identification des variables ayant une influence statistique notable sur le système examiné. Dans le domaine de l'analyse statistique, cette évaluation est généralement effectuée [49].

### IV.9 Effet d'interaction :

Outre les effets principaux, les conceptions expérimentales factorielles offrent la possibilité d'examiner les effets d'interaction. Ces derniers se manifestent lorsque l'impact d'un facteur sur la variable dépendante varie en fonction du niveau d'un autre facteur. En d'autres termes, une interaction se manifeste quand l'impact d'un facteur ne peut être totalement saisi sans prendre en considération les autres (figureI-26). Dans un modèle statistique, l'interaction entre deux facteurs est quantifiée par un terme de croisement et vérifiée à travers une ANOVA ou un modèle linéaire.

Par exemple, dans une étude factorielle à deux variables A et B, si l'influence de A sur la réaction varie en fonction du niveau bas ou élevé de B, cela signifie que l'interaction AB n'est pas nulle. L'analyse des interactions est essentielle, car elles peuvent masquer ou modifier l'interprétation des effets principaux si elles ne sont pas correctement prises en compte [50].

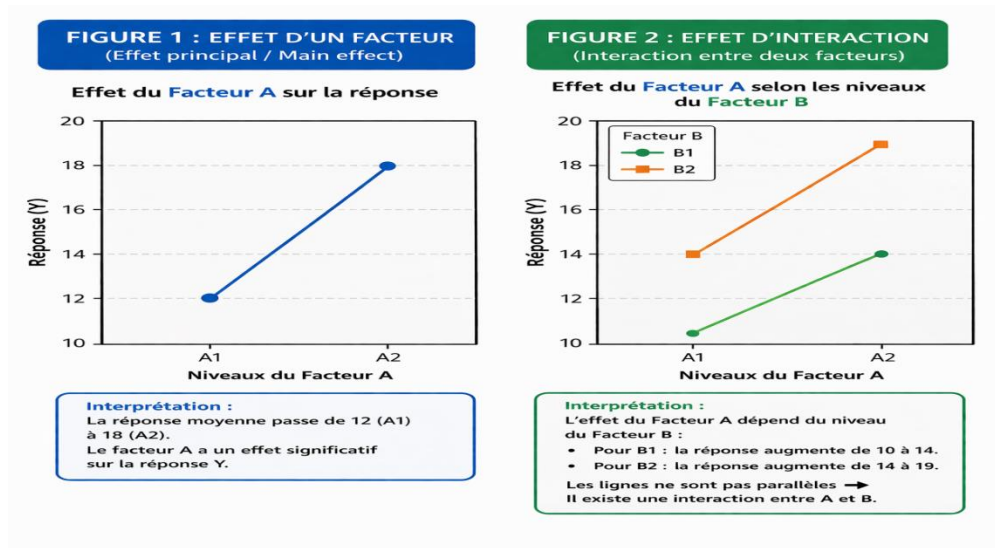


Figure I- 26: Modalisation des effets de facteurs

### IV.10 Surfaces des réponses

La méthodologie des surfaces des réponses (RSM)(figureI-27) constitue une approche statistique employée pour modéliser et analyser des procédés où la variable de réponse dépend de plusieurs facteurs. Elle offre la possibilité d'examiner conjointement l'impact des variables expérimentales ainsi que leurs interactions sur la réponse observée. Cette méthode repose généralement sur l'ajustement d'un modèle mathématique, souvent de nature polynomiale du second ordre, destiné à représenter le comportement du système étudié. La visualisation des résultats par des surfaces tridimensionnelles ou des courbes de niveau facilite la compréhension des effets croisés des variables. Par ailleurs, elle favorise l'identification des conditions optimales du procédé en vue de maximiser ou minimiser la réponse. En ce sens, la RSM s'avère un outil pertinent pour l'optimisation et l'analyse approfondie des phénomènes expérimentaux [50].

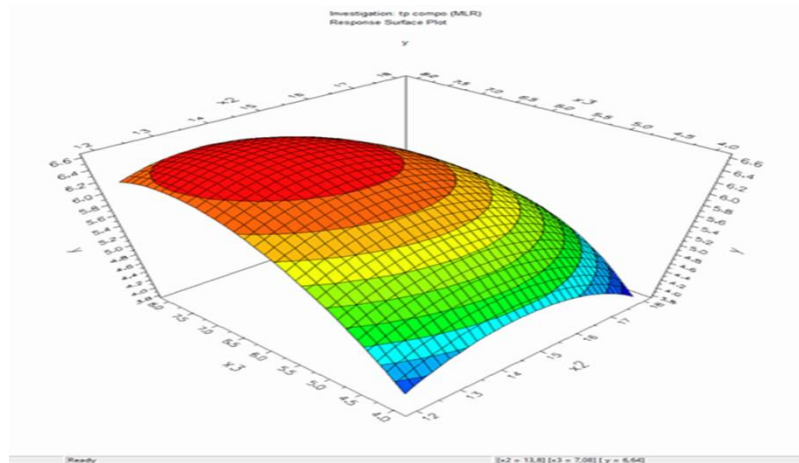


Figure I- 27: Surface des réponses

### V Fondement de modélisation mathématique

Dans le cadre de la modélisation mathématique d'un phénomène étudié, il est nécessaire d'établir une relation mathématique qui exprime comment une réponse évolue en fonction des variations d'un ou plusieurs facteurs (équation 2).

$$Y = f(X_1; X_2; \dots X_n) \quad (2)$$

$Y$  : La réponse.

$X_1; X_2; \dots X_n$ : Les facteurs.

La fonction  $f$  : indique comment la réponse varie en fonction des différentes valeurs données à  $X_n$ .

Cette fonctionnalité présente un degré d'ambiguïté important. Le développement en série de Taylor-Maclaurin reste limité dans ce contexte. Lorsqu'on traite les dérivées comme des constantes, le développement s'exprime sous la forme d'un polynôme. (Équation3) [47].

$$Y = a^0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \dots + \Delta + \epsilon \quad (3)$$

### VI Différents plans d'expériences

#### VI.1 Définition du Plan de Box-Behnken :

Les plans Box-Behnken constituent des designs expérimentaux pour les modèles quadratiques (ou du second degré). Ils sont élaborés pour faciliter l'évaluation des coefficients d'un modèle polynomial de second degré avec un nombre d'essais diminué en comparaison aux plans composites traditionnels. Ces plans n'incluent pas de plan factoriel fractionné ; ils sont élaborés en fusionnant des plans factoriels à deux niveaux avec des points centraux, ce qui les rend plus rentables [50].

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

### VI.1.1 Élaboration des plans Box-Behnken :

Les designs Box-Behnken pour trois variables sont élaborés en fusionnant des designs factoriels complets  $2^2$  pour chaque duo de facteurs (figure I-28), alors que le troisième facteur est conservé à son paramètre central (0). Cela constitue trois segments distincts. Ainsi, les points expérimentaux sont placés au centre des arêtes du cube et non aux sommets (figure I-28). Des points répétés sont également ajoutés au centre du domaine. Pour trois facteurs, le plan d'expérience couvre un total de 15 essais (tableaux suivante) : 12 essais qui correspondent aux arêtes (3 facteurs multipliés par 4 combinaisons par bloc) et 3 essais au point central [49,50].

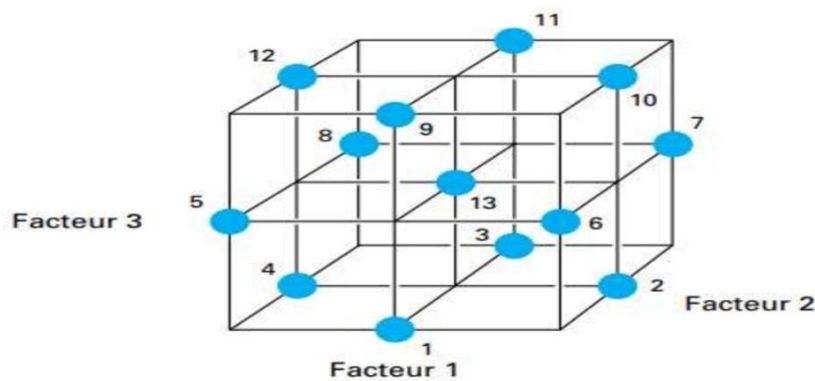


Figure I- 28: Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

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         |

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

---

### VI.1.2 Caractéristiques des plans Box-Behnken :

- Ils utilisent trois niveaux pour chaque variable :  $-1$ ,  $0$  et  $+1$ .
- Établissent une orthogonalité appropriée entre les variables.
- Ils ont une caractéristique de séquentialité (capacité à ajouter des essais).
- Dans certains cas (en particulier avec 4 et 7 facteurs), ils sont des isovariants, et presque isovariants dans les autres situations. L'inclusion de points clés améliore la précision du plan.
- Permettent d'obtenir des erreurs de prédiction minimales comparées aux erreurs expérimentales.
- Dans la plupart des situations, ils peuvent être structurés en blocs orthogonaux [50].

### VI.1.3 Avantages des plans de Box-Behnken :

- Les plans Box-Behnken permettent de modéliser de manière efficace les surfaces de réponse du second ordre tout en minimisant le nombre d'expériences nécessaires.
- Les points d'expérimentation ne sont pas situés aux confins du domaine, mais ils sont disposés de façon homogène autour du centre.
- Cette disposition augmente la crédibilité des résultats tout en réduisant les situations extrêmes.
- Ils offrent un bénéfice économique significatif, particulièrement lorsque les tests expérimentaux sont onéreux [50].

### VI.1.4 Calcul et raffinements du modèle

#### VI.1.4.1 Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance (ANOVA)(tableau I-3) constitue un outil statistique fondamental permettant d'évaluer la pertinence d'un modèle mathématique ainsi que l'importance des effets des facteurs étudiés. Elle repose sur la mesure de la dispersion des réponses expérimentales  $Y_i$  autour de leur moyenne.

Cette variabilité totale peut être décomposée en deux parties principales. La première correspond à la variabilité expliquée par le modèle, appelée écart de régression. La seconde représente la variabilité non expliquée, désignée comme écart résiduel.

L'écart résiduel est généralement assimilé à une erreur, et il sert à comparer les valeurs expérimentales aux valeurs prédites par le modèle. Cette erreur regroupe à la fois l'erreur expérimentale pure  $\sigma_i$  et l'erreur d'ajustement du modèle  $\Delta_i$  [50].

Enfin, l'ensemble de ces éléments est synthétisé dans un tableau d'ANOVA, qui présente les différentes sources de variation ainsi que les relations statistiques associées [50].

## Chapitre 3 : Modélisation par des Plans d'Expériences

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

|                        | Somme des carrés (notée SS)                                     | Degré de liberté (noté $\nu$ )      | 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 <sub>1</sub> | P <sub>1</sub> |
| Ecart de régression    | $SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$                                | $\nu_{reg} = p-1$                   | $V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$ |                |                |
| Ecart expérimental pur | $SS_{exp} = \sum_{i=1}^n (y_i^o - \bar{Y}^o)^2$                 | $\nu_{exp} = n_0 - 1$               | $V_{exp} = \frac{SS_{exp}}{\nu_{exp}}$ | F <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> |
| Ecart d'ajustement     | $SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$                                | $\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$ | $V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$ |                |                |

### VI.1.4.2 Probabilité (P)

Constitue la statistique la plus cruciale dans un tableau d'ANOVA. Cette valeur se situe nécessairement entre 0 et 1. Lorsqu'elle est inférieure à 0,05, l'effet observé peut être considéré comme significatif. Si elle descend en dessous de 0,01, il est alors possible de conclure que le facteur étudié présente une signification élevée [49,50].

### VI.1.4.3 Coefficient de détermination

Le coefficient de détermination (R<sup>2</sup>, représentant le carré du coefficient de corrélation linéaire R) constitue un indicateur utilisé pour évaluer dans quelle mesure un modèle rend compte des variations des données observées. Il quantifie la concordance entre les valeurs prévues par le modèle et les résultats effectivement observés [50].

Le coefficient s'exprime selon la relation suivante (équation 4) :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (ni - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (yi - \bar{y})^2} \quad (4)$$

Le coefficient de détermination prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Lorsque le R<sup>2</sup> approche de 1, cela indique que le modèle parvient à prédire avec précision les valeurs observées des réponses. En revanche, un R<sup>2</sup> égal à zéro suggère que le modèle n'apporte aucune explication aux variations des données observées.

Le coefficient de détermination ajusté R<sup>2</sup>aju constitue une variante modifiée du R<sup>2</sup>. Cette mesure estime la proportion de la variance de la variable réponse expliquée uniquement par le modèle, en tenant compte des degrés de liberté associés. Il se définit comme suit (équation 5) :

$$R^2_{ajusté} = \frac{\sum_{i=1}^n (ni - \bar{y})^2 / (n - vm)}{\sum_{i=1}^n (yi - \bar{y})^2 / (n - 1)} \quad (5)$$

### VI.1.4.4 Validation du modèle.

On dispose de trois méthodes pour valider le modèle :

- ▪ Test de significativité globale pour la régression (test de vérification 1).
- ▪ L'examen du manque d'ajustement (test de validation 2).
- ▪ L'utilisation de points de test.

#### Test de vérification 1

La performance générale du modèle mathématique ajusté permet de vérifier s'il correspond le mieux aux résultats des tests du plan d'expériences. Il est aussi possible d'utiliser le test de Fisher-Snedecor (F1) afin de comparer la variance attribuée à la régression et celle résiduelle.

La formule du test de Fisher se présente comme suit :

$$F1 = \frac{SS_{reg}/V_{reg}}{SS_{res}/V_{res}} \quad (6)$$

Afin que la régression ait de la signification, le rapport doit être supérieur à la valeur critique de Fisher avec un niveau de confiance dépassant 95% ( $F_{0,05}(V_{reg}, V_{res})$ )

#### Test de vérification 2

Cela nécessite une analyse de variance (ANOVA) destinée à évaluer et comparer les variances dues au défaut d'ajustement, expérimentales et résiduelles. Ces écarts sont formulés en fonction des relations suivantes, où  $v$  symbolise le nombre de degrés de liberté liés à chaque somme des carrés (SS) :

- Variance résiduelle :  $SS_{res}/V_{res}$
- Variance expérimentale :  $SS_{exp}/V_{exp}$
- Écart de l'absence d'ajustement :  $SS_{aju}/V_{aju}$  Pour déterminer la  $SS_{aju}$  (somme des carrés de la variance attribuable à l'ajustement insuffisant) et  $V_{aju}$  (degrés de liberté), ces deux équations sont indispensables (équations 7 et 8) :

Lorsque la variance attribuable à un manque d'ajustement n'est pas significative, le modèle peut être considéré comme valide. Autrement dit, la valeur du rapport F2 demeure inférieure à la valeur critique de Fisher, notée  $F_{0,05}(V_{aju}, V_{exp})$ . La définition de la valeur F2 est la suivante :

$$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp} \quad (7)$$

$$V_{aju} = V_{res} - V_{exp} \quad (8)$$

$$F^2 = \frac{SS_{aju}/V_{aju}}{SS_{exp}/V_{exp}} \quad (9)$$

### Validation par les points tests

Cette étape consiste à effectuer des expériences supplémentaires en des points situés à l'intérieur du domaine d'étude, puis à comparer les valeurs mesurées à celles calculées à partir du modèle. Lorsque les écarts ( $y_i - \eta_i$ ) entre les valeurs mesurées  $y_i$  et les valeurs modélisées  $\eta_i$  ne présentent pas de différence statistiquement significative, le modèle peut être considéré comme validé. L'ajustement du modèle s'améliore lorsque :

- Le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de 1,
- $R^2$  atteint une valeur maximale,
- La probabilité associée au test  $F_1$ , notée  $ProbF_1$ , est inférieure à 5%, et la statistique  $F_2$  est la plus faible possible,
- La probabilité associée au test  $F_2$ ,  $ProbF_2$ , dépasse 5%, avec une statistique  $F_1$  aussi élevée que possible [50].

#### VI.1.4.5 Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses :

Les plans d'expériences offrent une représentation graphique des résultats, ce qui facilite leur interprétation. Dans le contexte de la méthodologie des surfaces de réponses, on distingue principalement deux types de représentations : les courbes d'iso-réponses et les surfaces de réponses.

Les courbes d'iso-réponses correspondent à des graphiques en deux dimensions, obtenus en faisant varier simultanément deux facteurs tandis que les autres restent fixes. Elles permettent d'identifier les zones où la réponse ne varie pas.

En revanche, les surfaces de réponses fournissent une représentation tridimensionnelle de ces mêmes résultats. Elles rendent compte de l'évolution de la réponse en fonction des différents niveaux des facteurs, offrant ainsi une perspective plus complète du comportement du système étudié. (Figure I-29) [49,50].

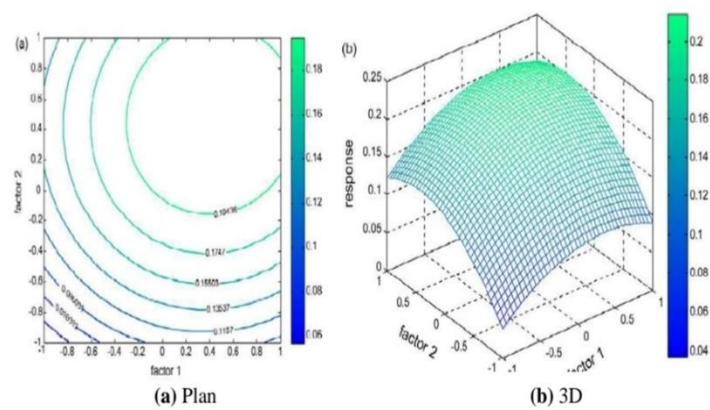


Figure I- 29: Courbes de surface de réponses

## **Partie expérimentale**

# Partie expérimentale

---

## I Introduction

Ce chapitre décrit toutes les expériences réalisées et les techniques analytiques utilisées pour examiner les effets des paramètres opérationnels sur la séparation du nickel par nanofiltration. Les techniques analytiques utilisées pour examiner les effets des paramètres opérationnels sur la séparation du nickel par nanofiltration. Des expériences ont été menées sur le prototype MP72.

## II Réactifs chimiques

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont :

- Nitrate de nickel hexa hydraté «  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  » fourni par LOBA CHIMIE (figureII-2).
- Sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) fourni par SIGMA ALDRICH (figureII-3).
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) pure, fourni par CHIMICALS.
- Chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) fourni par BIOCHEM CHEMOPHARMA (figure II-4).
- Nitrate de sodium ( $\text{NaNO}_3$ ) pure, fourni par REACHIM.
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ) fourni par REACHIM (figureII-1).

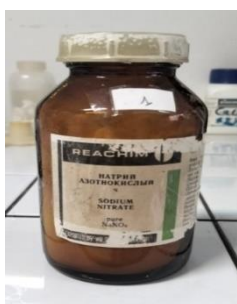


Figure II- 1: Nitrate de sodium



Figure II- 2: Cristaux de nitrate de Nickel hexahydraté

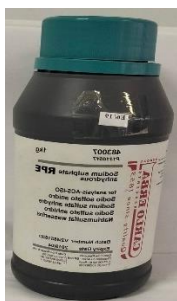


Figure II- 3 : Sulfate de sodium



Figure II- 4: Chlorure de calcium

## Partie expérimentale

### III Appareils et instruments de mesure

Les suivantes méthodes ont été utilisées pour la mesure :

- Le poids a été mesuré à l'aide d'une balance analytique électronique. Balance analytique de la marque OHAUS (figure II-7)
- Les mesures conductimétriques ont été réalisées à l'aide d'un conductimètre (figure II-6).
- Les pH mesureront été effectuées à l'aide d'un pH- mètre équipé d'une électrode combinée de type Adwa AD1030 (figure II-5).



Figure II- 5:pH-mètre



Figure II- 6:Conductimètre



Figure II- 7:Balance Analytique

### IV Procède de nanofiltration

#### IV.1 Etude sur pilote

##### IV.1.1 Fonctionnement général de pilote

Le prototype MP72 est un circuit avec deux types de membranes — l'une pour la nanofiltration et l'autre pour l'osmose inverse — alimenté par une pompe. Le prototype MP72 est un circuit avec deux types de membranes — l'une pour la nanofiltration et l'autre pour l'osmose inverse — alimenté par une pompe. Ce Le dispositif comprend une entrée pour la solution à traiter, une sortie pour la solution retenue et une troisième pour la solution à traiter , une sortie pour la solution retenue et une troisième le Perméat. Alors que le bac de perméat a un volume maximal volume de 20 litres, le bac d'alimentation, qui contient la solution à traiter, peut contenir jusqu'à 100 litres. Les deux bacs sont en polychlorure de vinyle (deux bacs sont en polychlorure de vinyle (PVC). Pour être intégrée au circuit à partir du réservoir alimentaire, la solution est filtrée à travers un filtre de 25 micromètres puis un filtre actif au charbon de 5 micromètres.

Une mesure de sécurité été prise lorsque la solution a consisté à traiter la goulotte en dessous d'un seuil minimal d'approvisionnement alimentaire afin d'arrêter automatiquement la

## Partie expérimentale

---

pompe. Lorsque la solution consistait à traiter La goulotte descend en dessous d'un seuil minimal d'approvisionnement alimentaire afin d'arrêter automatiquement la pompe. Pour mesurer les pressions, deux manomètres sont installés, l'un dans le monticule et l'autre dans l'aval des membranes. Plusieurs vannes sont maintenues afin d'adapter les conditions expérimentales aux besoins.

### ➤ Mise en marche de pilote

- ❖ Vitrifier 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).
- ❖ 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.

### ➤ Lavage :

- ❖ Ouvrir le robinet.
- ❖ Fermer V1.
- ❖ Ouvrir V2.
- ❖ Mettre en marche la pompe.

## Partie expérimentale

- ❖ Ouvrir V3 délicatement.
- ❖ Ouvrir V5 et V15.
- ❖ Ouvrir les nanomètres V7, V11, V10.
- ❖ Ouvrir V4 (p=6bar)
- ❖ Passer remplir un petit peut.
- ❖ Ouvrir V1 et fermer le robinet.

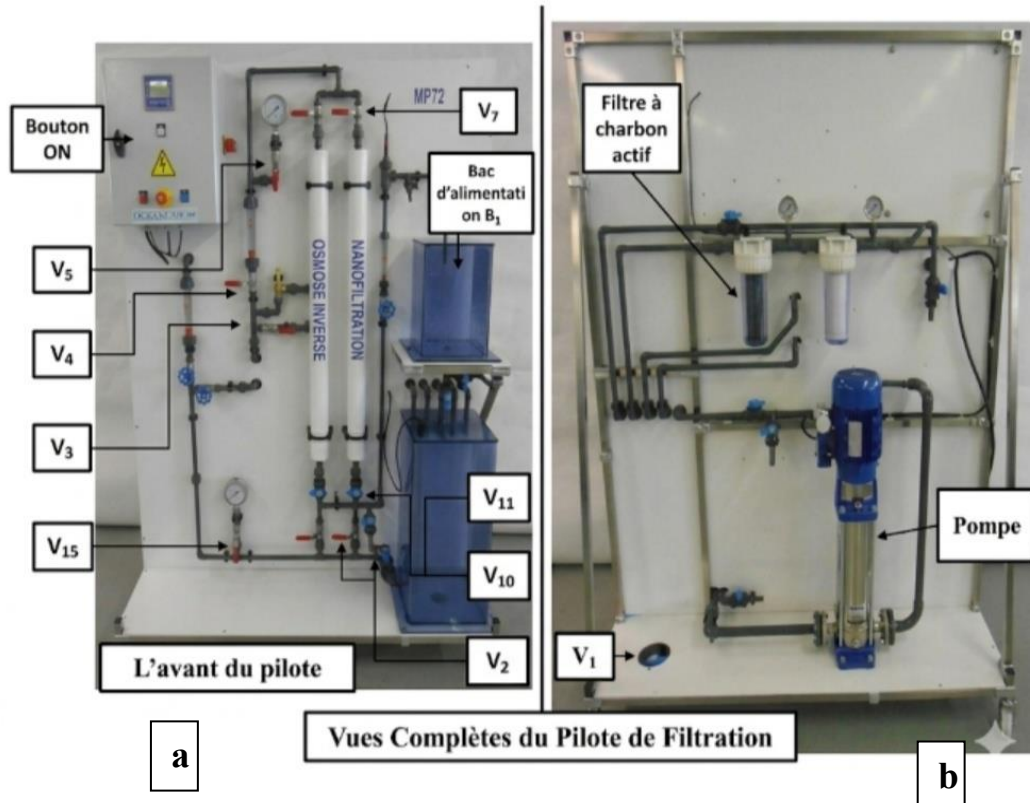


Figure II- 8:Présentation du pilote MP72 avant(a)et arrière(b)

### IV.2 Description de la membrane de nanofiltration

Les membranes de nanofiltration NF270-2540(figure II-9) les plus fréquemment utilisées sont de forme hélicoïdale. Ce sont en polyamide (PA) des membranes avec de petits lits. Petits canapés. Ils se composent de trois canapés : un support en polyester couche de support couche (120  $\mu\text{m}$ ), une couche de polyester (120  $\mu\text{m}$ ), un polyester, intermédiairement microporeux dans le poly sulfone (40  $\mu\text{m}$ ) et une très fine nudité (active)couche) dans le polyamide (0,2  $\mu\text{m}$ ). En polyamide (0,2  $\mu\text{m}$ ).

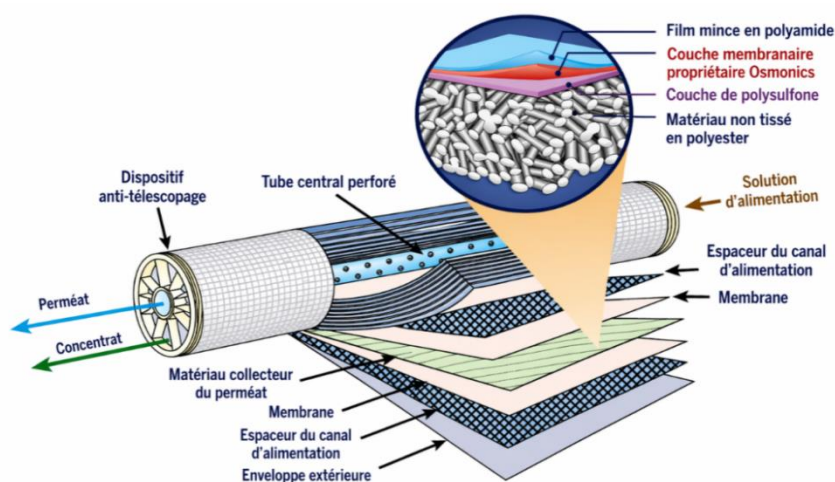
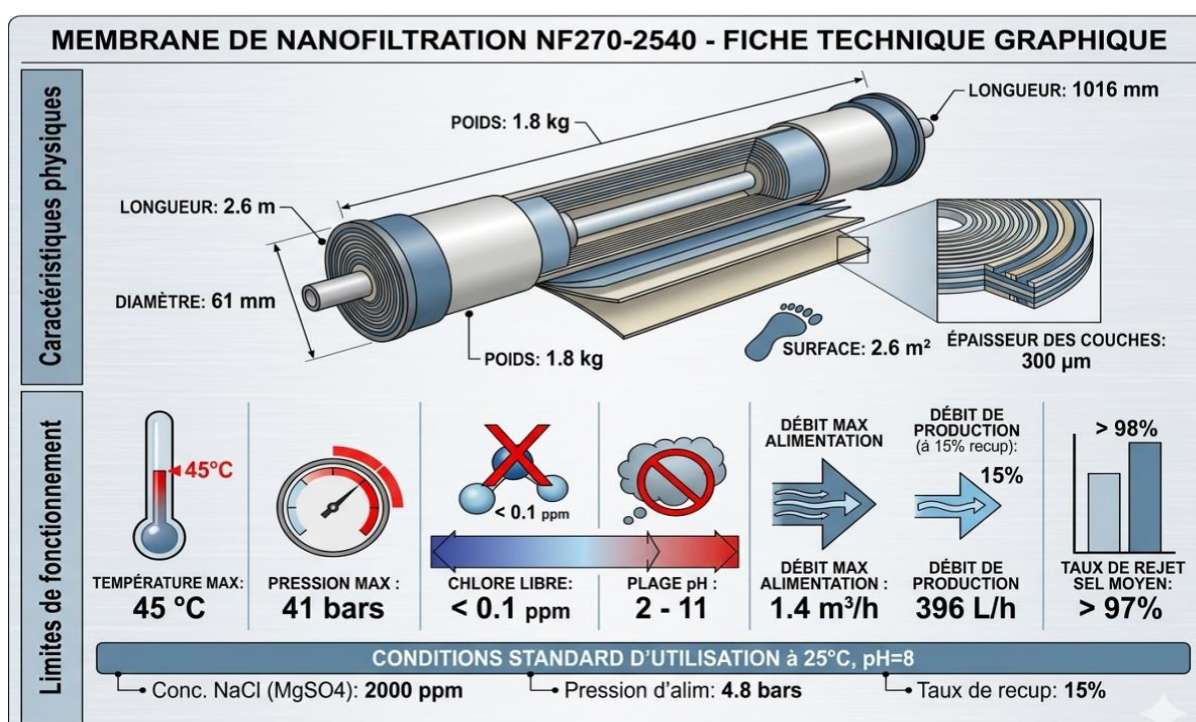


Figure II- 9: Description du module membranaire spiralée



FigureII-10:Caractéristiques techniques et condition de fonctionnement de la membrane de nanofiltration NF270-2540

## V Réalisation des expériences de nanofiltration

Des expériences de nanofiltration ont été menées sur des solutions aqueuses synthétiques de nitrate de nickel (II) en présence de sulfate de sodium, préparées en volumes de 30 litres. Les concentrations en ions métalliques dans ces mélanges s'élevaient respectivement à  $7,16 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,43 \cdot 10^{-3}$  et  $2,15 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Ces valeurs équivalentes à 42, 84 et 126 ppm de nickel. Les

## Partie expérimentale

---

quantités de sel ajoutées étaient de 29,83, 44,74 et 59,65 g. L'eau distillée à un pH d'environ 7 et une température de 22,9 °C, a servi à la préparation de ces solutions.

Toutes les expériences ont été réalisées en mode continu, impliquant un recyclage total du retentant et du perméat vers le bac d'alimentation, pour conserver une concentration constante au sein du système. Après une période de fonctionnement établie, des échantillons de perméat et d'alimentation ont été prélevés en vue d'une analyse par spectroscopie d'absorption atomique (SAA).

Dans le cadre de l'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant (eau distillée), la pression transmembranaire a été ajustée par paliers de 1 bar, variant de 2 à 12 bars. Pendant ce processus, l'ensemble des autres conditions opératoires a été rigoureusement maintenues constantes. Durant cette phase expérimentale, le débit du perméat ainsi que la conductivité ont été systématiquement suivis en fonction de ces variations de pression transmembranaire.

### V.1 Nettoyage

Après chaque essai, la membrane est d'abord rincée à l'eau du robinet pendant 10 à 15 minutes afin d'éliminer les résidus présents dans les conduites et d'éviter toute stagnation de solution dans le système. Elle est ensuite soumise à un lavage chimique à l'aide d'une solution d'acide nitrique diluée (0,1 M) durant environ 20 minutes en circuit fermé. À la fin de cette étape, un rinçage à l'eau distillée ou à l'eau nanofiltrée est réalisé jusqu'au retour à un pH neutre.

Avant le lancement d'une nouvelle expérience, le flux d'eau est systématiquement contrôlé afin de vérifier la perméabilité de la membrane et de s'assurer de la conservation de ses propriétés tout au long des manipulations. La bonne conduite de ces opérations nécessite également une maîtrise préalable du fonctionnement du pilote expérimental.

## VI Méthodes d'analyse

### VI.1 Dosage par spectrométrie d'absorption atomique

Dans cette étude, les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique de type (PINacle 900H de Perkin Elmer). Pour le dosage du nickel (II), une gamme d'étalonnage constituée de plusieurs solutions standards de concentrations connues a été préparée au préalable. La détermination du nickel a ensuite été effectuée à la longueur d'onde de 341,48 nm.



Figure II- 11: Spectrophotomètre d'absorption atomique à flamme type Perkin Elmer Pin AA clé 900 H

## VII Paramètres opératoires étudiés

### VII.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant

Cette étude suit l'évolution du perméat (solvant : eau distillée, pH d'environ 7,50) en fonction de la pression transmembranaire qui varie entre 1 et 12 bars par un pas de 1 bar. Les paramètres opérationnels restants tels que la température de travail et le volume de la solution alimentaire (30 L) sont maintenus constants.

### VII.1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions salées

De même que précédemment, la perméabilité hydraulique de la membrane au solvant (eau) est étudiée en présence de différents sels à savoir NaCl, NaNO<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Alors l'évolution du perméat est suivie en fonction de la pression transmembranaire.

### VII.3. Point de charge nulle (PCN)

Cette expérience est réalisée en considérant deux pressions transmembranaires (6 et 8 bars) afin de consolider les conditions de fonctionnement. Les essais sont menés en présence de chlorure de sodium (NaCl). En effet, plusieurs solutions en chlorure de sodium à des différents pH initiaux sont nanofiltrées et les pH finaux sont relevés. Les autres conditions opératoires sont maintenues constantes.

### VII.2. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane aux solutions métalliques

Afin de déterminer les coefficients de transfert de masse et de diffusion des ions de nickel, des expériences sont réalisées. Nous avons mené une étude de la perméabilité hydraulique de la

## Partie expérimentale

membrane vis-à-vis des solutions métalliques en ajustant les concentrations de nickel de 42, 84 à 126 ppm (pH = 6,90). Les débits du perméat et d'alimentation sont constamment mesurés en même temps que la conductivité et le pH. Les autres paramètres d'exploitation (température de fonctionnement, volume de la solution métallique fixé à 30 L) sont conservés stables.

### VIII Expériences pour modélisation par des plans d'expériences

La modélisation de la rétention du Ni (II) par nanofiltration a été entreprise en exploitant le plan de Box-Behnken. Ce plan intégrait trois facteurs (tableau II-1) déterminants : la pression transmembranaire ( $X_1$ ), la concentration en métal ( $X_2$ ) et la concentration en sel ( $X_3$ ), chacun étant étudié sur trois niveaux distincts (-1, 0, +1). Cette démarche a été guidée par l'analyse des résultats obtenus en matière de rétention. La sélection de ces facteurs a été effectuée en se basant sur les travaux antérieurs et la littérature. La rétention a été désignée comme la variable de réponse principale de cette investigation. Les valeurs correspondant aux niveaux faible, moyen et élevé de chaque variable sont présentées de manière détaillée dans le tableau II-1.

**Tableau II- 1:** Les facteurs et leurs niveaux correspondants

| Facteur                                      | Symbole | Niveaux |      |     |
|----------------------------------------------|---------|---------|------|-----|
|                                              |         | -1      | 0    | +1  |
| Pression transmembranaire, $\Delta p$ (bars) | $X_1$   | 2       | 6    | 10  |
| Concentration de $Ni^{2+}$ (ppm)             | $X_2$   | 42      | 84   | 126 |
| Concentration de sel (M)( $10^3$ )           | $X_3$   | 7       | 10,5 | 14  |

Les expériences de nanofiltration de Ni(II) requises pour l'étude de plan de Box-Behnken sont effectuées avec des concentrations initiales en nickel nitrate de : 42,0 ; 84,0 et 126,0 ppm sous des pressions transmembranaires tout en ajoutant des quantités correspondantes de sel de  $Na_2SO_4$  (29,830 ; 44,740 et 59,650 g). Les flux du perméat, du rétentat et d'alimentation sont prélevés tout comme la conductivité et le pH. Les échantillons du perméat sont conduits à l'analyse par SAA pour déterminer la concentration en nickel.

## **Résultats et Discussions**

# Résultats et Discussions

## I Introduction

Dans la bibliographie, quelques études se sont concentrées sur la modélisation de la récupération du nickel à l'aide de la technologie membranaire, en particulier la nanofiltration. Le modèle pris en compte dans l'analyse statistique de nos résultats expérimentaux est le plan de Box-Behnken (plan industriel). Ce dernier permettra de prévoir les conditions optimales de la récupération du nickel avec une bonne désirabilité et de déterminer que les facteurs clés qui seront surveillés industriellement.

## II Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau

La performance de la membrane de nanofiltration est testée pour l'eau distillée en fonction de la pression transmembranaire sous un mode de recyclage total. Les résultats sont donnés par la figure III.1.

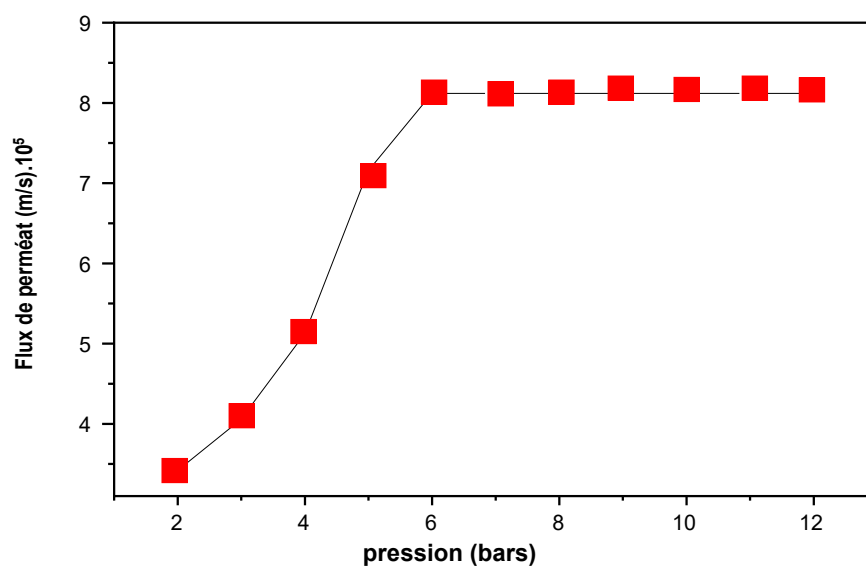


Figure III- 1: Evolution des flux du perméat en fonction de la pression

Dans la zone de basses pressions, le flux du perméat augmente progressivement. Cette augmentation devient plus remarquable entre environ 4 et 6 bars, indiquant une amélioration notable de la perméabilité hydraulique. Ceci montre que la pression transmembranaire est la force motrice du transfert de solvant à travers la membrane. Au-delà de 6 bars, le flux atteint un maximum et se stabilise autour de  $8.10^{-5}$  m/s. Ce comportement indique que la membrane a atteint sa limite de perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) au solvant.

## Résultats et Discussions

Alors, la perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) est déterminée par la loi de Darcy, donnée par la relation suivante (équation 10)

$$J_V = L_p (\Delta P - \sigma \cdot \Delta \pi) \quad (10)$$

Dans nos conditions opératoires, l'équation... devient sous la forme suivante (équation 11)

$$J_V = L_p (\Delta P) \quad (11)$$

La régression linéaire du flux de perméat en fonction de la pression dans le domaine de proportionnalité est donnée la figure III.2. De cette dernière, la perméabilité hydraulique de la membrane ( $L_p$ ) à l'eau distillée est égale à  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m/s.bar}$

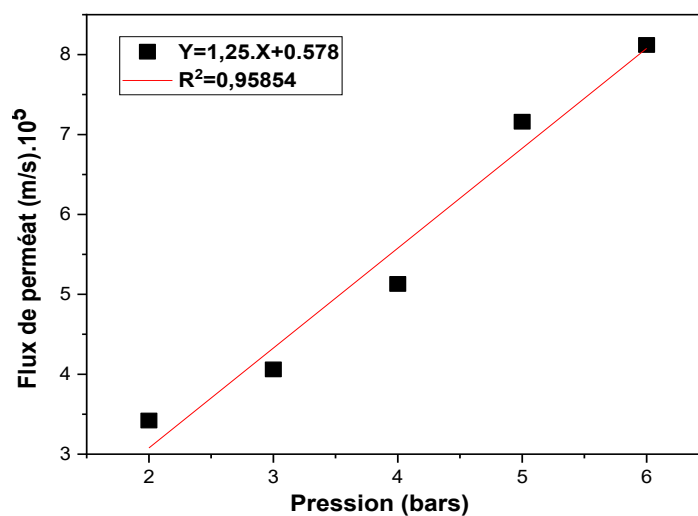


Figure III- 2: Evolution des flux du perméat en fonction de la pression

### II. 1 Etude de la conversion du procédé de nanofiltration

L'étude de la performance du procédé de nanofiltration est suivie en fonction de la conversion (Y %) par rapport à la pression transmembranaire. Les résultats sont représentés par la figure III.3 où on remarque que la conversion augmente progressivement à mesure que la pression augmente de 2 à 8 bars. Elle atteint son maximum de 11% sous une pression de 8 bars. Ce résultat reste plus en faible aux vues de la conversion des débits de perméats (eau) par rapport à ceux d'alimentation. Ceci est probablement dû à l'usure de la membrane. Au-delà de 8 bars, le taux de conversion se stabilise en augmentant la pression.

## Résultats et Discussions

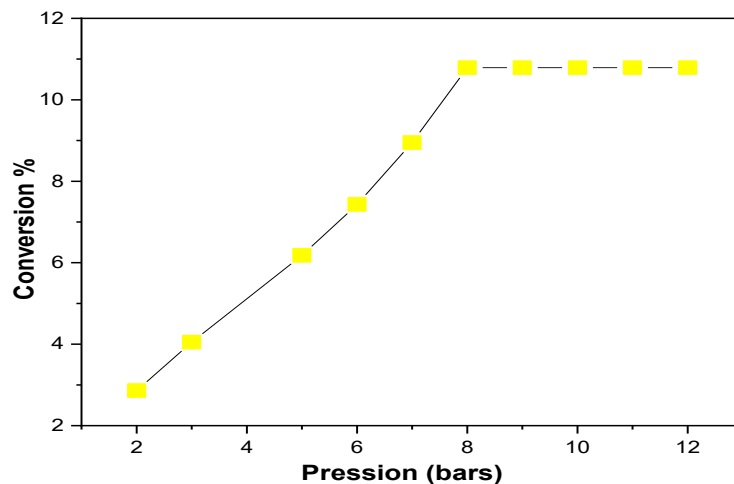


Figure III- 3: Evolution des conversions en fonction de la pression

### Remarque :

Les deux études montrent que l'augmentation de la pression améliore à la fois le flux volumique du perméat et le taux de conversion du procédé de nanofiltration. Les résultats sont compatibles et confirment une pression optimale autour de 8 bars.

### III Evaluation de la perméabilité hydraulique de la membrane aux sels

La performance de la membrane à l'eau distillée est testée de nouveau en présence de différents sels. Les résultats sont donnés par la figure III.4. De cette dernière, on remarque que les flux de perméat (eau) évoluent avec la pression transmembranaire de la même manière, en présence des différents sels entrepris. Et ce dans la plage de pression de travail. L'évolution est importante à des pressions au-dessous de 7 bars. Au-delà de cette valeur les flux d'eau se stabilisent due à la conversion maximale. Toutefois, les flux d'eau salé (NaCl) se situent légèrement au-dessus des autres sur presque toute l'étendue de la pression entraînant ainsi une perméabilité de la membrane plus accrue. Le sel de chlorure de sodium est pris dans l'étude de point de charge nulle (PCN) de la membrane.

## Résultats et Discussions

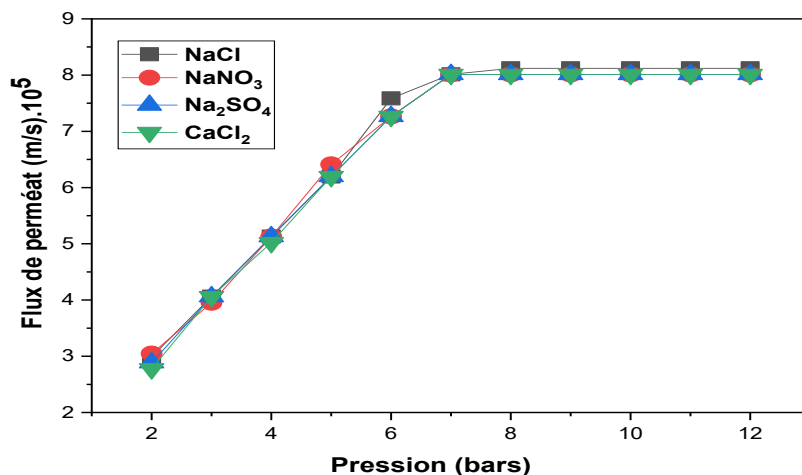


Figure III- 4: Evolution des flux des différents sels en fonction de la pression

### IV Point de charge nulle

Pour caractériser une membrane de nanofiltration, il est essentiel de déterminer son Point de Charge Nulle (PCN), un indicateur crucial pour comprendre le mécanisme de transfert de masse et par conséquent la rétention d'ion métallique. Les résultats sont donnés par la figure III.5 pour les pressions 6 et 8 bars. Cette figure montre qu'en présence du sel NaCl, le pH final varie sensiblement avec le pH initial en changeant les pressions transmembranaires. Cette variation est plus remarquable dans le cas de 6 bars, allant d'un pH initial de 4,5 jusqu'aux 6 bars, entraînant des valeurs de pH finaux élevées. Ceci montre un changement dans la charge globale de la membrane en cours de la nanofiltration des ions de sodium. Dans le cas de 8 bars, on remarque le contraire où les valeurs de pH finaux sont inférieures à celles de pH initiaux (de 5,50 à 7,60). Dans cette situation le PCN est déterminé à un pH de 5,40. Cette valeur expérimentale, trouvée dans nos conditions opératoires, est proche de celle donnée par la fiche technique de la membrane qui est de 5,5 (autant de charges négatives que positives). En effet, la membrane est chargée positivement au-dessous de pH=5,5.

## Résultats et Discussions

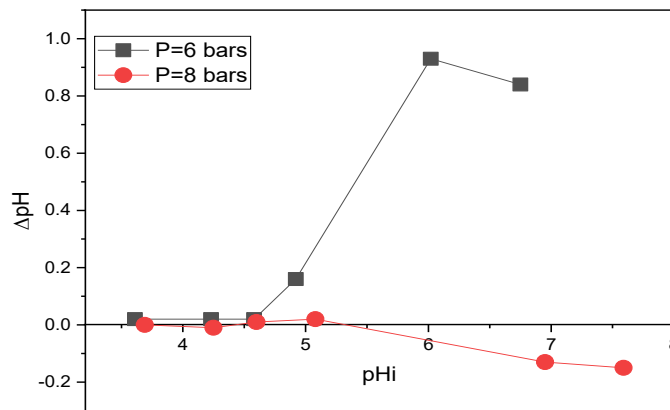


Figure III- 5: Evolution des variations de pH initial en fonction à 6 bars et 8 bars

### V Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane au métal

La perméabilité hydraulique de la membrane de nanofiltration est étudiée pour différentes solutions de nickel nitrate et les résultats sont reportés dans la figure III.7. De même, les flux de perméat évoluent proportionnellement avec la pression allant de 2 à 7 bars puis ils deviennent constants. Ceci est probablement dû au phénomène de polarisation de concentration. Conformément au fondamental, les meilleurs flux sont obtenus avec la plus petite concentration ; 42 ppm en nickel. Pour cela la loi de Darcy est mieux appliquée pour les solutions diluées. En effet, le flux optimal est de  $16 \times 10^{-5}$  m/s à 7 bars.

De même, les perméabilités hydrauliques de la membrane sont déterminées dans les plages de pressions allant de 2 à 7 bars (figure III.8) et résultats sont donnés par le tableau III.1. D'où la perméabilité hydraulique moyenne de la membrane est de :  $1,517.10^{-5} \text{ m. s}^1.\text{bars}^{-1}$

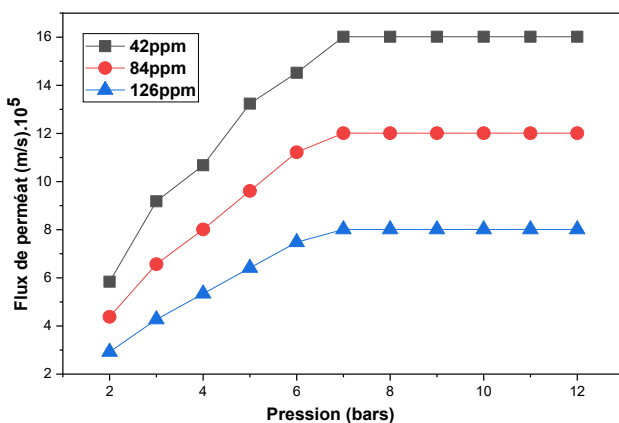


Figure III- 6: Evolution des flux de différentes concentration en fonction de la pression

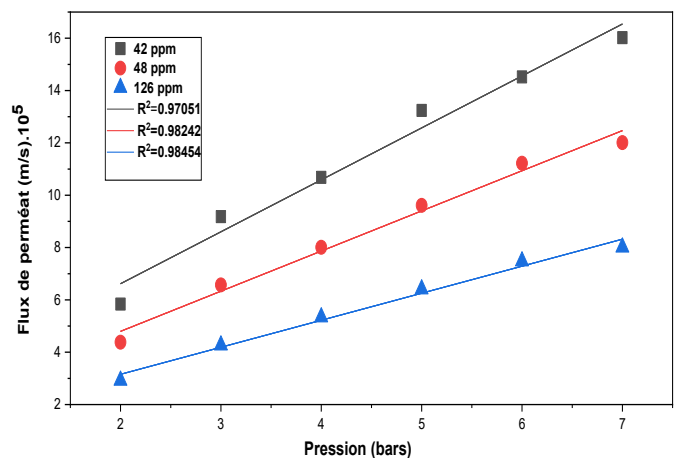


Figure III- 7: Evolution des flux de différentes concentration en fonction de la pression

## Résultats et Discussions

Tableau III- 1 : Variation de la perméabilité hydraulique ( $L_p$ ) en fonction de la concentration (C)

| C (ppm)                                                    | 42    | 84    | 126   |
|------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| $L_p \times 10^5 (\text{m. s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1})$ | 1,985 | 1,534 | 1,033 |

### V.1 Détermination de coefficient de transfert de masse

Le graphe (Figure III-9) illustre la linéarisation de l'évolution des débits limites en relation avec le logarithme des concentrations initiales. On note un lien inverse entre le flux limite et la concentration suivant le fondamental de la filtration membranaire (phénomène de polarisation de concentration ; lorsque la concentration s'accroît, une couche de soluté se crée à proximité de la membrane, ce qui réduit le transfert de matière et par conséquent le flux). De la figure III-9, on peut tirer le coefficient de transfert de masse suivant l'équation 12.

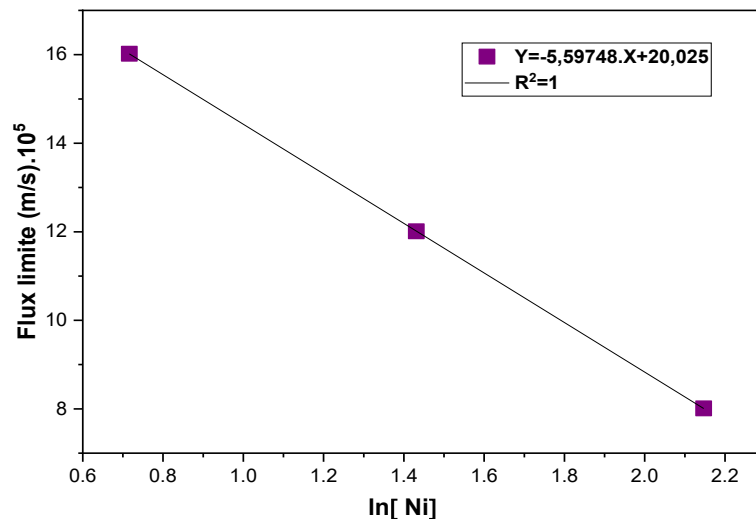


Figure III- 8: Evolution des flux limites en fonction du logarithme de la concentration en nickel

$$J = K \ln \frac{C_m}{C_0} \quad (12)$$

$$J = K \cdot \ln C_m - K \ln C_0$$

Donc :

$$K = 5,0690 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$$

### V 2. Coefficient de diffusion du nickel

La déduction du coefficient de diffusion des ions de nickel est possible suite à l'équation 13.

$$K = \frac{D}{e} \quad (13)$$

Donc:  $D \approx 1,52 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ ,

## Résultats et Discussions

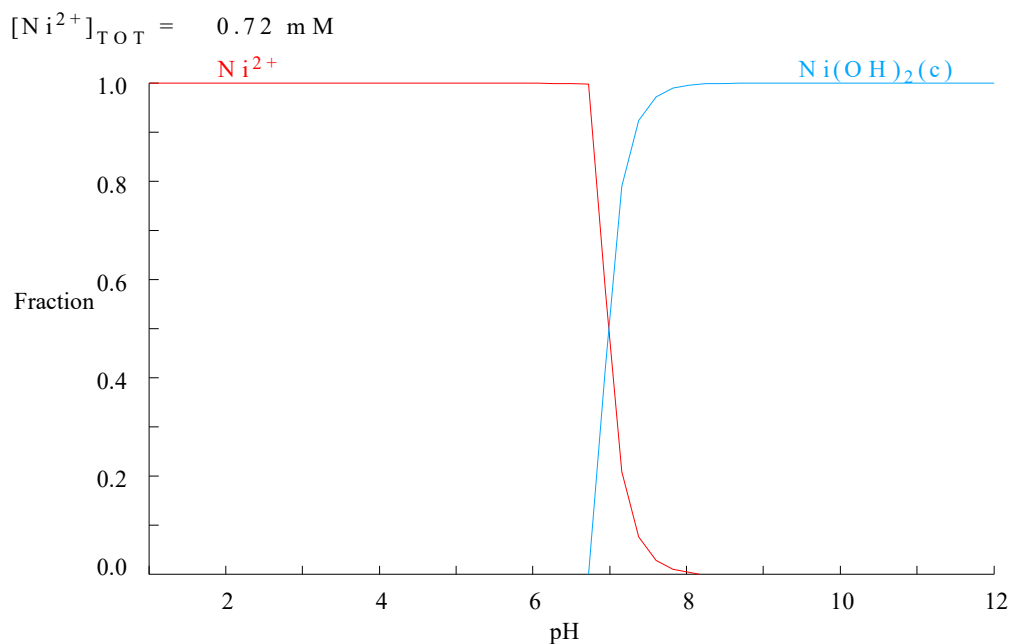
On constate que la valeur du coefficient de diffusion de Ni(II), trouvée expérimentalement est plus importante que celle donnée par la littérature ( $6,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $21^\circ\text{C}$ ). Cette différence est probablement due à la convection.

### VI Prédominance des espèces de nickel par le logiciel Médusa

Cette investigation est dédiée à l'étude de prédominance des espèces de nickel en milieu aqueux en utilisant un logiciel semi-empirique, appelé MEDUSA (Make Equilibrium Diagram Using Sophisticated Algorithms), et ce afin de prévoir l'espèce transférée lors de la nanofiltration. Ceci nous donnera une idée le mécanisme de rétention du Ni(II) par la membrane utilisée (Filmatec 270).

D'après la figure III-11, on remarque que quel que soit la concentration en nickel, l'espèce prédominante est le nickel sous sa forme libre ( $\text{Ni}^{2+}$ ) à des pH inférieurs à 7. Quand le pH passe de 6 à 7, on constate une chute rapide de la forme prédominante. En effet, au-delà du  $\text{pH}=7$ , les ions de nickel forment un complexe hydrosoluble  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Dans notre pH de travail ( $\approx 6,00$ ), le nickel existe majoritairement sous sa forme libre  $\text{Ni}^{2+}$ . Ceci montre que le mécanisme de transfert de masse et de rétention du nickel repose sur les effets électrostatiques (répulsion) aux vues de la charge de la membrane, qui est positive ( $\text{PCN} = 5,4$ ). Par conséquent, l'effet du contre-ion sulfate n'intervient pas.



## Résultats et Discussions

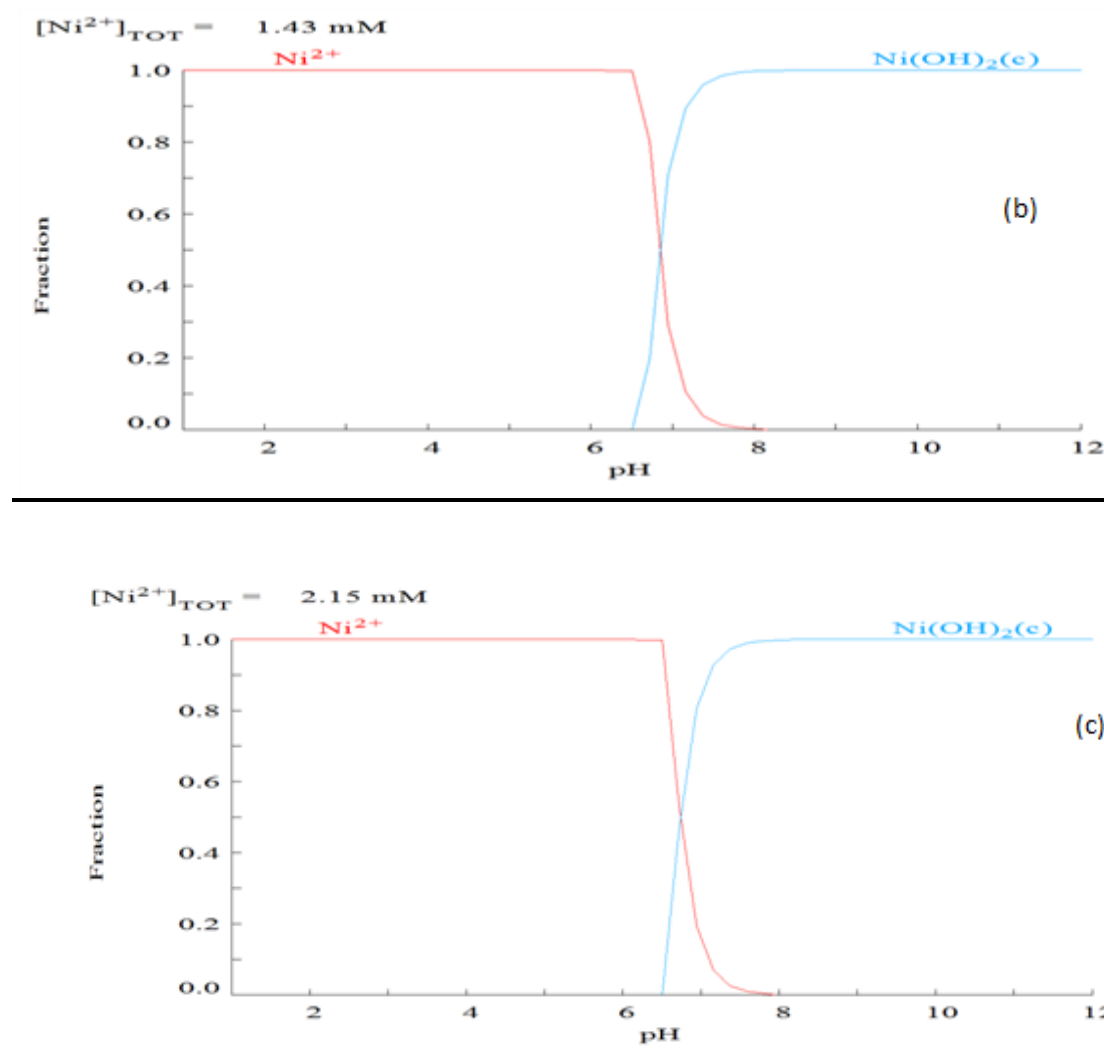


Figure III- 9: Prédominance des espèces du Nickel (II) en fonction de pH par MEDUSA a) 42ppm b) 84ppm c) 126ppm

## VII. Dosage du nickel nitrate par la SAA

### VII.1. Courbe d'étalonnage

Plusieurs concentrations en nickel nitrate (étalons) ont servies au traçage de la courbe d'étalonnage (la figure III-12). En effet, les ions de nickel sont dosés dans l'intervalle de concentration [2 à 20 ppm] suivant la linéarité de Beer-Lambet.

## Résultats et Discussions

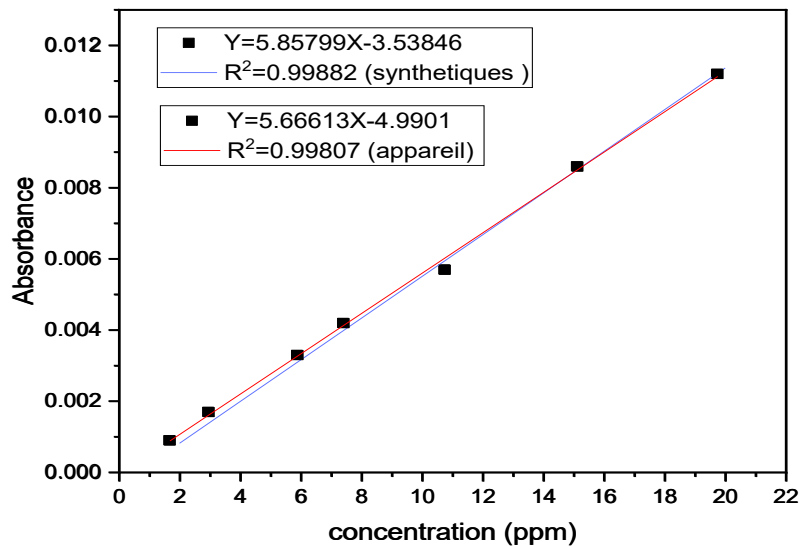


Figure III- 10: Courbe d'étalonnage du Nickel (II)

On remarque la courbe d'étalonnage issue de la préparation expérimentales des étalons et celle donnée par la SAA sont pratiquement identique. Ceci montre une erreur expérimentale faible.

### VII.2. Validation de la méthode de dosage

Les solutions étalons de nickel ont été préparées à différentes concentrations. Pour chaque niveau de concentration, trois mesures d'absorbance ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA). Les valeurs utilisées correspondent aux moyennes fournies par l'appareil.

Tableau III- 2: Mesures d'absorbance des solutions étalons de Nickel(II) à différentes concentrations par SAA

| C(ppm)               | 2      | 4      | 6      | 8      | 10     | 15     | 20     |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A <sub>1</sub>       | 0,0011 | 0,0019 | 0,0035 | 0,0036 | 0,0060 | 0,0083 | 0,0112 |
| A <sub>2</sub>       | 0,0010 | 0,0017 | 0,0040 | 0,0046 | 0,0056 | 0,0091 | 0,0109 |
| A <sub>3</sub>       | 0,0007 | 0,0014 | 0,0025 | 0,0043 | 0,0066 | 0,0083 | 0,0114 |
| A <sub>moyenne</sub> | 0,0009 | 0,0017 | 0,0033 | 0,0024 | 0,0061 | 0,0086 | 0,0112 |

#### VII.2.1. Calcul des variances

La variance est donnée par l'équation 14 :

$$S_i^2 = \frac{1}{n_i-1} \sum_{j=1}^{n_i} n_i (Y_{i,j} - Y_i)^2 \quad (14)$$

## Résultats et Discussions

Les variances calculées sont présentées dans le tableau III-3 :

Tableau III-3: Variances calculées pour les solutions étalons de nickel obtenu par SAA

| C(ppm)              | 2    | 4     | 6    | 8    | 10   | 15     | 20    |
|---------------------|------|-------|------|------|------|--------|-------|
| $S_i^2 \times 10^7$ | 0,45 | 0,633 | 2,03 | 2,53 | 2,53 | 0,0333 | 0,833 |

### VII.2.2 Test d'homogénéité des variances

#### VII.2.2.1 Test de Cochran

Le test de Cochran permet de vérifier l'homogénéité des variances. Il est basé sur le rapport entre la variance maximale et la sommes des variances suivant l'équation 13. Le test de Cochran a été privilégié en raison de sa simplicité et de son adéquation avec un faible nombre de répétitions.

$$C = \frac{\max S^2}{\sum \text{variances}} \quad (15)$$

$$C = \frac{2,53 * 10^{-7}}{9,39 * 10^{-7}} = 0,269$$

C calculés = 0,269

C critique = 0,561 (7,3, 0,05)

La valeur calculée du coefficient de Cochran (C=0,269) est inférieure à la valeur critique (0,561) donc les variances sont homogènes.

#### VII.2.2.2 Test de Bartlett

Afin de confirmer les résultats obtenus par le test de Cochran, le test de Bartlett a également été appliqué. Ce test repose sur une comparaison globale des variances à l'aide de la statistique du Chi-deux.

##### a) Calcul de la variance moyenne (équation 16)

$$\begin{aligned} Sp^2 &= \frac{\sum df_i * s_i^2}{\sum df_i} \\ &= \frac{2 * 9,39 * 10^{-7}}{14} = 1,341.10^{-7} \end{aligned} \quad (16)$$

##### b) Statistique de Bartlett (équation 15)

## Résultats et Discussions

---

$$Q = \sum df_i * \ln(s_p^2) - \sum df_i * \ln(s_i^2) \quad (15)$$
$$= 14 * (-15,824) - (-230,14)$$

$$Q = 8,604$$

c) Facteur de correction (équation 16)

$$C = 1 + \frac{1}{3(K-1)} \left( \sum \frac{1}{df_i} - \frac{1}{\sum df_i} \right) \quad (16)$$
$$= 1 + \frac{1}{18} (3,5 - 0,0714) = 1,1904$$

d) Statistique finale (équation 17)

$$X^2 = \frac{2,302585}{C} \cdot Q \quad (17)$$
$$= \frac{2,302585}{1,1904} \cdot 8,604 = 16,6426$$

e) Décision

Valeur critique :  $\chi^2_{0,05}(K-1=6)$  : 12,5

$$\chi^2_{\text{calc}} = 16,6426 > 12,5$$

Le test de Bartlett indique une légère hétérogénéité des variances ( $\chi^2_{\text{calc}} > \chi^2_{\text{crit}}$ ). Toutefois, ce test est très sensible aux faibles valeurs et aux écarts expérimentaux. En revanche, le test de Cochran, plus adapté aux petits échantillons, confirme l'homogénéité des variances. Par conséquent, les variances sont considérées comme homogènes.

### VII.2.3 Essais de répétabilité

#### VII.2.3.1 Variance de répétabilité

La variance est calculée suivant l'équation 18.

$$S^2_r = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) S_i^2}{\sum_{i=1}^k (n_i - 1)} \quad (18)$$

$$S^2_r$$
$$= \frac{2 * (4,5 * 10^{-8} + 6,33 * 10^{-8} + 2,03 * 10^{-7} + 2,53 * 10^{-7} + 2,53 * 10^{-7} + 3,33 * 10^{-9} + 8,33 * 10^{-8})}{14}$$
$$= 9,299 * 10^{-8}$$

## Résultats et Discussions

---

### VII.2.3.2 Écart type de répétabilité

$$S_r = \sqrt{S_r^2} = \sqrt{9,299 * 10^{-8}} = 3,0494 * 10^{-4}$$

### VII.2.3.3 Coefficient de variation de répétabilité (équation 19)

Moyenne générale des 21 mesures :

$$Y^{\bar{}} = \frac{0,1077}{21} = 0,005128$$

$$CV_r = \frac{S_r}{Y^{\bar{}}_{\text{toutes}}} * 100 \quad (19)$$

$$= \frac{3,0494 * 10^{-4}}{0,005128} * 100 = 5,9465$$

Le coefficient de variation de régression obtenu est égal à 5,95%. Malgré que ce dernier soit supérieur à 2%, la dispersion des résultats est modérée autour de la droite de régression.

## VIII Modélisation par le plan de Box-Behnken

### VIII.1 Introduction

Dans cette partie nous sommes intéressés à la modélisation de la nanofiltration des ions de nickel 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 (conditions optimales). En effet, les paramètres opératoires précités sont choisis comme variables indépendantes et désignées respectivement comme  $X_1$ ,  $X_2$  et  $X_3$ . 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 (voir la partie expérimentale).

Les résultats de la rétention des ions Ni (II) suivant la matrice expérimentale de **Box-Behnken** sont présentés dans le tableau III-2.

## Résultats et Discussions

Tableau III- 4: La matrice expérimentale de Box-Behnken

| N° d exp | X1 | X2 | X3 | R%(Ni <sup>2+</sup> ) |
|----------|----|----|----|-----------------------|
| 1        | 1  | 0  | 1  | 46,17                 |
| 2        | 1  | 0  | -1 | 38,05                 |
| 3        | 0  | -1 | -1 | 32,96                 |
| 4        | -1 | -1 | 0  | 41,71                 |
| 5        | 0  | 1  | 1  | 47,40                 |
| 6        | 1  | 1  | 0  | 45,33                 |
| 7        | -1 | 0  | 1  | 60,24                 |
| 8*       | 0  | 0  | 0  | 47,88                 |
| 9*       | 0  | 0  | 0  | 48,71                 |
| 10*      | 0  | 0  | 0  | 47,78                 |
| 11       | 1  | -1 | 0  | 24,57                 |
| 12       | 0  | -1 | 1  | 60,51                 |
| 13       | 0  | 1  | -1 | 79,93                 |
| 14       | -1 | 1  | 0  | 100,00                |
| 15       | -1 | 0  | -1 | 50,73                 |

\*Trois points au centre du modèle

### VIII.2 Traitement statistique

Une analyse statistique est effectuée pour estimer la fonction de réponse (rétention des ions de nickel nanofiltrés) prédite par le modèle quadratique (polynôme de Taylor), qui est donné par l'équation 20.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i X_i + \sum_{i < j}^n \sum_j^n a_{ij} X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n a_{ii} X_i^2 + \dots + \Delta + \epsilon \quad (20)$$

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 de Ni(II) ont été évalués en déterminant les coefficients de l'équation 14.

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 surfaces des réponses sont 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.

## Résultats et Discussions

### VIII.2.1 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 ».

#### VIII.2.1.1 Modèle quadratique

Nos résultats expérimentaux du Ni(II) nanofiltrés sont traités par le modèle de Box-Behnken 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-3.

Tableau III- 5: ANOVA pour un modèle quadratique

| SOURCE         | SOMME DES CARRES | DDL | MOYENNE DES CARRES | "F-value"  | "P-value", "Prob>F" |
|----------------|------------------|-----|--------------------|------------|---------------------|
| Mode           | 14215,83         | 9   | 468,43             | 4,09       | 0,0677              |
| A-A            | 1214,26          | 1   | 1214,26            | 10,60      | 0,0226 <sup>a</sup> |
| B-B            | 1593,58          | 1   | 1593,58            | 13,91      | 0,0136 <sup>a</sup> |
| C-C            | 20,00            | 1   | 20,00              | 0,17       | 0,6934              |
| AB             | 352,13           | 1   | 352,13             | 3,07       | 0,1400              |
| AC             | 0,48             | 1   | 0,48               | 4,215E-003 | 0,9508              |
| BC             | 902,40           | 1   | 902,40             | 7,87       | 0,0377 <sup>a</sup> |
| A <sup>2</sup> | 1,54             | 1   | 1,54               | 0,013      | 0,9123              |
| B <sup>2</sup> | 122,40           | 1   | 122,40             | 1,07       | 0,3488              |
| C <sup>2</sup> | 10,08            | 1   | 10,08              | 0,088      | 0,7787              |
| Residual       | 572,8            | 5   | 114,60             |            |                     |
| Lack of Fit    | 572,97           | 3   | 190,99             | 26162,97   | < 0,0001            |
| Erreur pure    | 0,015            | 2   | 7,300E-003         |            |                     |
| Total corrigé  | 4788,82          | 14  |                    |            |                     |

DéviatiOnStandard(DS)=10,70; Moyenne(centre)=51,40; VariatiOnducoefficient(VC)=20,83% ;  
<sup>a</sup>:variable significative.

## Résultats et Discussions

**Tableau III- 6:** Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert)

| Corrélation | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> ajusté | R <sup>2</sup> prévu |
|-------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| Ni          | 0,8803         | 0,6650                | -0,9144              |

D'après les résultats de l'analyse statistique de la rétention des ions nickel (tableau III-4), on remarque que la corrélation de nos résultats expérimentaux ne concorde pas le modèle quadratique (facteurs de corrélation faibles). Seulement les paramètres de pression transmembranaire et concentration du nickel qui apparaissent significatifs en plus de l'interaction entre la concentration du nickel et la quantité du sel ajoutée (Tableau III-3).

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.

### VIII.2.1.2 Modèle quadratique réduit

Les résultats d'ANOVA pour le modèle quadratique réduit sont présentés dans le tableau III-5. Ce dernier a montré que la valeur "F-value" du modèle est de 45,23. Ceci implique que le modèle est significatif. Il y a que 0,03% de chance que "F-value" du modèle soit due au bruit avec un faible coefficient de variation (5,04%). Les valeurs de R<sup>2</sup>(0,9879) et de R<sup>2</sup> ajusté (0,9660) sont proches (différence de 2,19%) ce qui montre un bon ajustement du modèle quadratique réduit aux valeurs expérimentales suivant la matrice de Box-Behnken (tableau III.6).

Dans ce cas : A, B, BC et C<sup>2</sup> sont des termes significatifs du modèle. D'après le tableau III.6, le R<sup>2</sup> prévu (après raffinement) ;0,8060 est en accord raisonnable avec le R<sup>2</sup>ajusté 0,9660 où la différence est de 0,16 < 0,2 (limité tolérée).

En outre, la valeur de la précision adéquate est de 25,922. 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 quadratique réduit est avéré important pour la modélisation de la nanofiltration du Ni(II). La relation semi-empirique finale en termes des facteurs codés est indiquée dans l'équation 23.

$$R = 47,79 - 8,93A + 9,93B - 15,02BC + 7,67C^2 \quad (23)$$

D'après l'analyse de la variance (ANOVA), le modèle quadratique décrit significativement les résultats expérimentaux avec une F-value de 45,23 et une probabilité associée (p-value) de

## Résultats et Discussions

0,0003. Les résultats statistiques confirment la fiabilité (justesse et précision) du modèle avec de bons coefficients de détermination ( $R^2$  et  $R^2$  ajusté). La cohérence du modèle est renforcée par un  $R^2$  prédit (différence avec l'ajusté est inférieure à 0,2) respectant ainsi les normes de validation.

**Tableau III- 7:ANOVA pour un modèle quadratique réduit**

| SOURCE               | SOMME<br>DESCARRES | DEL | MOYENNE<br>DES<br>CARRES | "F-value"  | "P-value",<br>"Prob>F" |
|----------------------|--------------------|-----|--------------------------|------------|------------------------|
| <b>Model</b>         | 2602,48            | 9   | 289,16                   | 45,23      | 0,0003 <sup>a</sup>    |
| <b>A-A</b>           | 637,42             | 1   | 637,42                   | 99,71      | 0,0002 <sup>a</sup>    |
| <b>B-B</b>           | 789,44             | 1   | 789,44                   | 123,49     | 0,0001 <sup>a</sup>    |
| <b>C-C</b>           | 0,034              | 1   | 0,034                    | 5,287E-003 | 0,9449                 |
| <b>AB</b>            | 4,18               | 1   | 4,18                     | 0,65       | 0,4554                 |
| <b>AC</b>            | 2,79               | 1   | 2,79                     | 0,44       | 0,5381                 |
| <b>BC</b>            | 902,40             | 1   | 902,40                   | 141,16     | < 0,0001 <sup>a</sup>  |
| <b>A<sup>2</sup></b> | 32,87              | 1   | 32,87                    | 5,14       | 0,0727                 |
| <b>B<sup>2</sup></b> | 0,26               | 1   | 0,26                     | 0,040      | 0,8490                 |
| <b>C<sup>2</sup></b> | 217,43             | 1   | 217,43                   | 34,01      | 0,0021 <sup>a</sup>    |
| <b>Residual</b>      | 31,96              | 5   | 6,39                     |            |                        |
| <b>Lack of Fit</b>   | 31,95              | 3   | 10,65                    | 1458,82    | 0,0007                 |
| <b>Pure Error</b>    | 0,015              | 2   | 7,300E-003               |            |                        |
| <b>Cor Total</b>     | 2634,44            | 14  |                          |            |                        |

DéviatiOnStandard(DS)= 2 ,53 ; Moyenne (centre)=50,15 ; VC=5,04% ;

<sup>a</sup> : variable significative.

**Tableau III- 8: Résultats d'analyse suivant le quadratique réduit (Design Expert)**

| Corrélation | R <sup>2</sup> | R <sup>2</sup> ajusté | R <sup>2</sup> prévu |
|-------------|----------------|-----------------------|----------------------|
| <b>Ni</b>   | 0,9879         | 0,9660                | 0,8060               |

### VIII.2.2 Méthodologie des surfaces de réponses

Cette méthode nous permettra de déterminer les conditions optimales de la nanofiltration des ions de nickel prédites par le modèle quadratique réduit. Ceci est effectué par le traçage des courbes des réponses de l'interaction entre la concentration du nickel et la quantité du contre-

## Résultats et Discussions

ion sulfate, en 2D (figure III-13 a) et en 3D (figure III-13 b). De cette dernière, on constate que la forme du contour n'est pas parabolique, ce qui nous ne permettra pas de déterminer facilement les conditions optimales de la rétention du nickel.

De la figure III-13 a (2D), Les meilleures rétentions de Ni(II) sont obtenues (70,92 %) dans les intervalles de concentration initiale du nickel (0,5 à 1) et de concentration en sel (-1 à -0,5). Alors en termes de valeurs réelles, cette optimisation est donnée par une concentration initiale du nickel (0 à 0,25ppm) et de concentration en sel (77,5 à 100ppm)

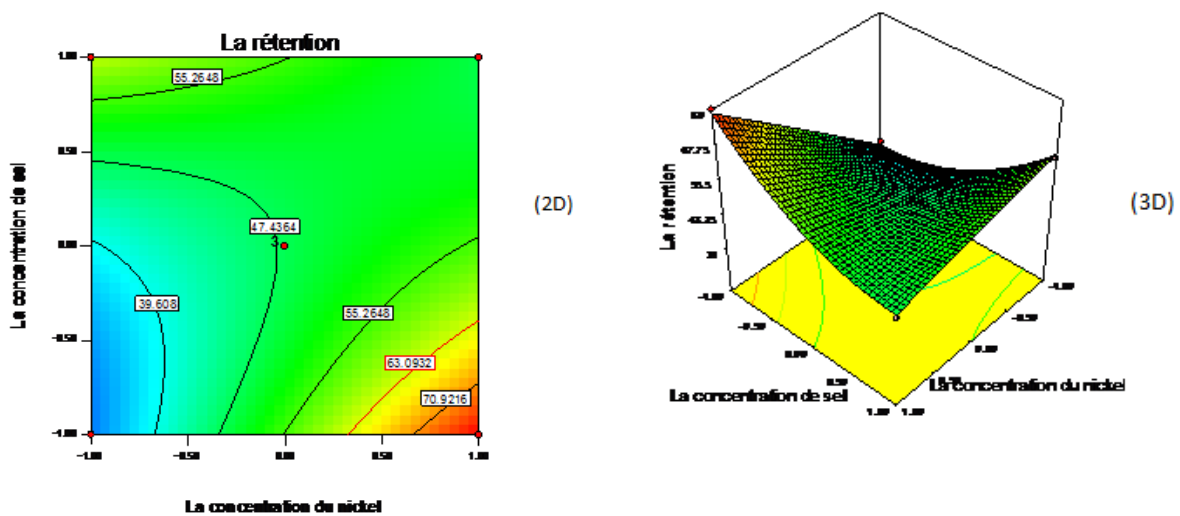
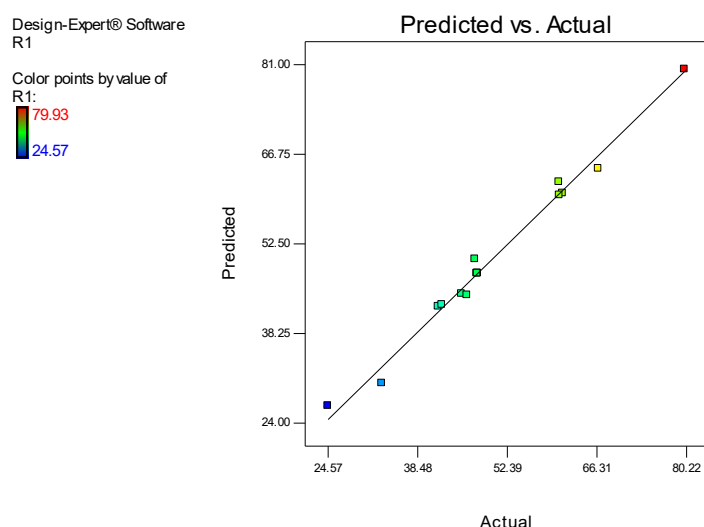


Figure III- 11: Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la Concentration des ions de lanthane 2D (a) et 3D (b)

La régression des résultats expérimentaux et ceux donnés par le modèle quadratique réduit, est donnée par la figure III 14. De cette dernière, on remarque les points de données expérimentales et les valeurs prédites par le modèle sont répartis uniformément le long d'une ligne droite de quarante-cinq degrés (45°). Cette distribution linéaire serrée indique une excellente corrélation entre les valeurs observées en laboratoire et celles calculées par le logiciel Design-Expert.

L'alignement quasi parfait des points sur la diagonale confirme une forte précision du modèle, démontrant ainsi une bonne compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux. Cela signifie que le modèle choisi est capable d'expliquer avec précision les variations de notre réponse dans le domaine expérimental étudié.



**Figure III- 12:** Droite de régression comparant les réponses prédites par le modèle quadratique réduit aux données réelles

Cela indique que l'augmentation combinée des deux variables favorise fortement le transfert de masse. Ces résultats confirment que le modèle est capable de prédire correctement le comportement du système en fonction des conditions opératoires.

### VIII.2.3 Optimisation numérique de la modélisation de la rétention de Ni(II)

L'optimisation numérique effectuée via le logiciel Design-Expert a permis d'identifier les conditions opératoires optimales pour la nanofiltration des ions Nickel (II). La solution retenue, présentant une désirabilité de 1,000, correspond à une pression transmembranaire de 3,48 bars (soit une valeur codée de -0,26), une concentration initiale en Ni (II) de 108 ppm (valeur codée de -0,92) et une concentration de sel de  $0,23 \cdot 10^{-3}$  M (valeur codée de -0,53).

Sous ces conditions spécifiques, le modèle prévoit une rétention optimale de 47,79%. La précision des valeurs codées obtenues montre que le point optimal ne se situe pas nécessairement aux bornes du domaine expérimental, mais résulte d'un compromis calculé par la surface de réponse pour garantir la meilleure efficacité du procédé.

## 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 |
|------------------------|----------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------|
|                        | Pression transmembranaire        | -0,26                   | 3,48 bars                | 100%         |
|                        | Concentration des ions de Ni(II) | -0,92                   | 108,00ppm                |              |
|                        | Concentration de sel             | -0,53                   | $0,23.10^{-3}M$          |              |
|                        | Rétention des ions de Ni(II)     |                         | 47,79%                   |              |

Les résultats de la modélisation par les plans de Box-Behnken, en utilisant le modèle cubique réduit, ont été comparés aux valeurs trouvées expérimentalement pour le Nickel. On constate que la rétention optimale prévue (47,79 %) est très proche de celle obtenue expérimentalement sous les conditions opératoires optimales suivantes : une pression transmembranaire de 3,48 bars (valeur codée -0,26), une concentration initiale de Ni(II) de 108 ppm (valeur codée -0,92) et une concentration de sel de  $0,23.10^{-3} M$  (valeur codée -0,53). L'analyse de la variance (ANOVA) confirme la haute significativité du modèle avec une F-value de 45,23 et une probabilité associée (p-value) de 0,0003. La fiabilité de cette optimisation est appuyée par un coefficient de détermination  $R^2$  de 0,9879 et un  $R^2$  ajusté de 0,9660, indiquant que le modèle explique plus de 98 % des variations de la rétention. De plus, la cohérence du modèle est renforcée par un  $R^2$  prédit de 0,8060, dont la différence avec l'ajusté (0,16) respecte la limite tolérée de 0,2. La désirabilité obtenue pour cette solution est de 1,000, ce qui valide mathématiquement ce point comme étant le meilleur compromis possible dans le domaine expérimental étudié.

En effet, ceci montre l'impact crucial des interactions entre les facteurs, notamment l'interaction entre la concentration de métal et celle du sel, sur le procédé de nanofiltration. Bien que la rétention soit plus modérée que pour d'autres ions, ces résultats démontrent la capacité du modèle à identifier avec précision les conditions permettant de maximiser l'efficacité de traitement du Nickel.

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

Cette étude a eu pour objectif d'examiner la récupération du nitrate de nickel via un procédé de nanofiltration en utilisant la membrane Filmatec NF270. Elle visait à évaluer les performances de cette technique membranaire dans le traitement des solutions aqueuses chargées en ions métalliques, ainsi qu'à optimiser les paramètres opératoires au moyen des plans d'expériences.

Afin d'atteindre cet objectif, un plan de Box-Behnken a été mis en œuvre. Il prenait en compte trois facteurs primordiaux : la pression transmembranaire, la concentration du nitrate de nickel et la concentration en contre-ions. Cette approche méthodologique a ainsi permis d'analyser concomitamment les effets de chaque paramètre et leurs interactions tout en minimisant le nombre d'essais expérimentaux requis.

Les données expérimentales ont révélé une variabilité significative du taux de rétention, conditionnée par les paramètres opératoires. Ces valeurs, échelonnées entre 24,57 % et 100 %, soulignent l'impact déterminant des variables examinées sur l'efficacité de séparation via la membrane NF270. Les performances les plus élevées ont été enregistrées dans des conditions de pression et de concentration spécifiques, jugées optimales, où le procédé a manifesté une grande efficacité dans la récupération du nitrate de nickel (100%).

L'analyse statistique par ANOVA a montré que le modèle quadratique réduit décrit nos résultats expérimentaux avec une bonne fiabilité. Les coefficients de corrélation calculés valident l'aptitude du modèle à décrire fidèlement le comportement du procédé en question et à prévoir les réponses expérimentales avec une désirabilité de 100%.

En outre, l'exploitation des surfaces de réponses et des courbes d'iso-réponses a offert une visualisation explicite de l'impact des divers facteurs sur la rétention du nickel. Il a été observé que l'accroissement de la pression transmembranaire tend à optimiser les performances de séparation. Parallèlement, des modifications dans les concentrations de l'alimentation et de sel affectent de manière substantielle le transfert de masse ainsi que le comportement intrinsèque de la membrane.

En effet, suivant le modèle adopté le nickel pourra être retenu à 47,79% sous les conditions opératoires suivantes : Pression transmembranaire de 3,48 bars, concentration initiale de nickel de 108,00 ppm et concentration en sulfate de sodium de  $0,23.10^{-3}M$ .

L'ensemble de ces résultats confirme que le procédé de nanofiltration se positionne comme une méthode efficace et prometteuse pour le traitement des solutions chargées en nickel, caractérisé par conditions de séparation économique, écologique et technique. Ce qui répond aux exigences industrielles.

## Perspectives

**-Expérimental :** Utiliser d'autres membranes

**-Modélisation :** Utiliser d'autres plans

# **Annexes**

**Table Valeurs de Cochran**

| $\frac{Z}{p} \frac{Z}{m} \frac{Z}{Z}$ | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2                                     | 0,999 | 0,975 | 0,939 | 0,906 | 0,877 | 0,863 | 0,833 |
| 3                                     | 0,967 | 0,871 | 0,798 | 0,746 | 0,707 | 0,677 | 0,653 |
| 4                                     | 0,907 | 0,768 | 0,684 | 0,629 | 0,59  | 0,56  | 0,537 |
| 5                                     | 0,841 | 0,684 | 0,598 | 0,544 | 0,507 | 0,478 | 0,456 |
| 6                                     | 0,781 | 0,616 | 0,532 | 0,48  | 0,445 | 0,418 | 0,398 |
| 7                                     | 0,727 | 0,561 | 0,48  | 0,431 | 0,397 | 0,373 | 0,354 |
| 8                                     | 0,680 | 0,516 | 0,438 | 0,391 | 0,36  | 0,336 | 0,319 |
| 9                                     | 0,639 | 0,478 | 0,403 | 0,358 | 0,329 | 0,307 | 0,29  |
| 10                                    | 0,602 | 0,445 | 0,373 | 0,331 | 0,303 | 0,282 | 0,267 |
| 12                                    | 0,541 | 0,392 | 0,326 | 0,288 | 0,262 | 0,244 | 0,23  |
| 15                                    | 0,471 | 0,335 | 0,276 | 0,242 | 0,22  | 0,203 | 0,191 |
| 20                                    | 0,389 | 0,271 | 0,221 | 0,192 | 0,174 | 0,106 | 0,15  |
| 24                                    | 0,343 | 0,235 | 0,191 | 0,166 | 0,149 | 0,137 | 0,129 |
| 30                                    | 0,293 | 0,198 | 0,159 | 0,138 | 0,124 | 0,114 | 0,106 |
| 40                                    | 0,237 | 0,158 | 0,126 | 0,108 | 0,097 | 0,089 | 0,083 |

**Table Loi du chi-deux**

| $\frac{Z}{v} \frac{Z}{Z} \frac{Z}{Z}$ | 0,99   | 0,975 | 0,95  | 0,90  | 0,10  | 0,05  | 0,025 | 0,01  | 0,001 |
|---------------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1                                     | 0,0002 | 0,001 | 0,004 | 0,016 | 2,71  | 3,84  | 5,02  | 6,63  | 10,83 |
| 2                                     | 0,02   | 0,05  | 0,10  | 0,21  | 4,61  | 5,99  | 7,38  | 9,21  | 13,82 |
| 3                                     | 0,11   | 0,22  | 0,35  | 0,58  | 6,25  | 7,81  | 9,35  | 11,34 | 16,27 |
| 4                                     | 0,30   | 0,48  | 0,71  | 1,06  | 7,78  | 9,49  | 11,14 | 13,28 | 18,47 |
| 5                                     | 0,55   | 0,83  | 1,15  | 1,61  | 9,24  | 11,07 | 12,83 | 15,09 | 20,51 |
| 6                                     | 0,87   | 1,24  | 1,64  | 2,20  | 10,64 | 12,59 | 14,45 | 16,81 | 22,46 |
| 7                                     | 1,24   | 1,69  | 2,17  | 2,83  | 12,02 | 14,07 | 16,01 | 18,48 | 24,32 |
| 8                                     | 1,65   | 2,18  | 2,73  | 3,49  | 13,36 | 15,51 | 17,53 | 20,09 | 26,12 |
| 9                                     | 2,09   | 2,70  | 3,33  | 4,17  | 14,68 | 16,92 | 19,02 | 21,67 | 27,88 |
| 10                                    | 2,56   | 3,25  | 3,94  | 4,87  | 15,99 | 18,31 | 20,48 | 23,21 | 29,59 |
| 11                                    | 3,05   | 3,82  | 4,57  | 5,58  | 17,28 | 19,68 | 21,92 | 24,73 | 31,26 |
| 12                                    | 3,57   | 4,40  | 5,23  | 6,30  | 18,55 | 21,03 | 23,34 | 26,22 | 32,91 |
| 13                                    | 4,11   | 5,01  | 5,89  | 7,04  | 19,81 | 22,36 | 24,74 | 27,69 | 34,53 |
| 14                                    | 4,66   | 5,63  | 6,57  | 7,79  | 21,06 | 23,68 | 26,12 | 29,14 | 36,12 |
| 15                                    | 5,23   | 6,26  | 7,26  | 8,55  | 22,31 | 25,00 | 27,49 | 30,58 | 37,70 |
| 16                                    | 5,81   | 6,91  | 7,96  | 9,31  | 23,54 | 26,30 | 28,85 | 32,00 | 39,25 |
| 17                                    | 6,41   | 7,56  | 8,67  | 10,09 | 24,77 | 27,59 | 30,19 | 33,41 | 40,79 |
| 18                                    | 7,01   | 8,23  | 9,39  | 10,86 | 25,99 | 28,87 | 31,53 | 34,81 | 42,31 |
| 19                                    | 7,63   | 8,91  | 10,12 | 11,65 | 27,20 | 30,14 | 32,85 | 36,19 | 43,82 |
| 20                                    | 8,26   | 9,59  | 10,85 | 12,44 | 28,41 | 31,41 | 34,17 | 37,57 | 45,31 |
| 21                                    | 8,90   | 10,28 | 11,59 | 13,24 | 29,62 | 32,67 | 35,48 | 38,93 | 46,80 |
| 22                                    | 9,54   | 10,98 | 12,34 | 14,04 | 30,81 | 33,92 | 36,78 | 40,29 | 48,27 |
| 23                                    | 10,20  | 11,69 | 13,09 | 14,85 | 32,01 | 35,17 | 38,08 | 41,64 | 49,73 |
| 24                                    | 10,86  | 12,40 | 13,85 | 15,66 | 33,20 | 36,42 | 39,36 | 42,98 | 51,18 |
| 25                                    | 11,52  | 13,12 | 14,61 | 16,47 | 34,38 | 37,65 | 40,65 | 44,31 | 52,62 |
| 26                                    | 12,20  | 13,84 | 15,38 | 17,29 | 35,56 | 38,89 | 41,92 | 45,64 | 54,05 |
| 27                                    | 12,88  | 14,57 | 16,15 | 18,11 | 36,74 | 40,11 | 43,19 | 46,96 | 55,48 |
| 28                                    | 13,56  | 15,31 | 16,93 | 18,94 | 37,92 | 41,34 | 44,46 | 48,28 | 56,89 |
| 29                                    | 14,26  | 16,05 | 17,71 | 19,77 | 39,09 | 42,56 | 45,72 | 49,59 | 58,30 |
| 30                                    | 14,95  | 16,79 | 18,49 | 20,60 | 40,26 | 43,77 | 46,98 | 50,89 | 59,70 |

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

---

- [1] Judd, S. (2011). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment*. Elsevier.
- [2] Mulder, M. (1996). *Principes fondamentaux de la technologie membranaire*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers.
- [3] Baker, R. W. (2012). *Membrane Technology and Applications* (3e éd.). John Wiley & Sons.
- [4] Aoufi, B. (2020). *Extraction et purification de métaux par nanofiltration et osmose inverse : étude de la sélectivité* (Thèse de doctorat). Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.
- [5] Suhaimi, N. S., Kasim, N., Mahmoudi, E., Shamsudin, I. J., Mohammad, A. W., & Zuki, F. M. (2022). Rejection mechanism of ionic solute removal by nanofiltration membranes: An overview. *Nanomaterials*, 12(3), 437.
- [6] Nicolaisen, B. (2003). *Membrane Filtration: A Problem-Solving Approach with MATLAB*. Elsevier.
- [7] Belabed, M., & Merabet, M. (2020). *Traitement par nanofiltration des eaux d'injection de Lias : application à la récupération assistée des hydrocarbures dans le gisement de TFT* (Mémoire de fin d'études). École Nationale Polytechnique, Alger, Algérie.
- [8] Aburideh, H. (2020). *Préparation et caractérisation des membranes polymériques pour des applications dans le traitement des eaux* (Thèse de doctorat). Université Saad Dahlab de Blida 1, Algérie.
- [9] Allal, F. F., & Dib, N. Y. (2020). *Rétention par nanofiltration du Cu(II) en milieu acétate : optimisation du procédé* (Mémoire de master). Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.
- [10] Gherasim, C.-V., & Mikulášek, P. (2014). Influence des variables opératoires sur l'élimination des ions métalliques lourds des solutions aqueuses par nanofiltration. *Desalination*, 343, 67-74.
- [11] Charcosset, C. (2012). *Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceuticals*. Amsterdam : Elsevier.
- [12] Cui, Z. F., & Muralidhara, H. S. (2010). *Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications*. Oxford : Butterworth-Heinemann.
- [13] Pei, X., Gan, L., Tong, Z., et al. (2021). Robust cellulose-based composite adsorption membrane for heavy metal removal. *Journal of Hazardous Materials*, 406, 124746.

## Références bibliographiques

---

- [14] Roy, S., Bhowmick, K., Singh, P., et al. (2021). Removal of heavy metals by surface tailored copper ion enhanced ceramic-supported-polymeric composite nanofiltration membrane. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 106368.
- [15] Jean-Marc, B., & Catherine, J. (2002). *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. p. 71.
- [16] Wanjiya, M., Zhang, J.-C., Wu, B., et al. (2024). Nanofiltration membranes for sustainable removal of heavy metal ions from polluted water: A review and future perspective. *Desalination*, 578, 117441.
- [17] Bouranene, S., Fievet, P., Szymczyk, A., et al. (2008). Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane. *Journal of Membrane Science*, 325, 150-157.
- [18] Siddique, J. A. (2023). Nanofiltration membrane use for separation of heavy metals from wastewater. Dans A. Ahmad, R. Kumar & M. Jawaïd (Éds.), *Emerging Techniques for Treatment of Toxic Metals from Wastewater* (pp. 523-549). Elsevier.
- [19] Cui, Z. F., Jiang, Y., & Field, R. W. (2010). Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Dans *Membrane Technology* (pp. 1-18). Elsevier.
- [20] Escoda, A. (s.d.). *Étude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores* (Thèse de doctorat). Université de Franche-Comté.
- [21] Espinasse, B. (2003). *Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage* (Thèse de doctorat). Université Paul Sabatier – Toulouse III.
- [22] Fane, A. G., Tang, C. Y., & Wang, R. (2011). *Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis*.
- [23] Avner, S. H. (s.d.). *Introduction to Physical Metallurgy*. McGraw-Hill.
- [24] Royal Society of Chemistry. (s.d.). *Nickel – Informations sur l'élément*.
- [25] Das, K. K., Das, S. N., & Dhundasi, S. A. (2008). Nickel, its adverse health effects and oxidative stress. *Indian Journal of Medical Research*.
- [26] Géhin, É., Vidon, R., & Moisy, P. (2015). Nickel and stainless steel: Properties and applications. *Materials Science and Engineering*.
- [27] Zhang, X. F., Ding, Y.-J., & Liu, J. (2016). Nickel alloys for high-temperature and corrosive applications. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 25(4), 1234-1245.
- [28] Brown, P. H., & Krämer, U. (2008). Nickel: A micronutrient essential for plants. *Plant and Soil*, 302, 1-18.

## Références bibliographiques

---

- [29] Rout, G. R., Sahoo, S., & Das, P. (2013). Role of nickel in plant nutrition: A review. *Plant Nutrition Today*, 2(4), 210-221.
- [30] Elias, C. N., Lima, J. H. C., Valiev, R., & Meyers, M. A. (2008). Biomedical applications of Ti–Ni shape memory alloys. *Progress in Materials Science*, 53(9), 1-64.
- [31] Pizzorno, J. (2014). Nickel allergy and medical implant biocompatibility. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 134(5), 1138-1144.
- [32] Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 679.
- [33] *A Comprehensive Review on Nickel Toxicological Profile*. (2022).
- [34] *Nickel Toxicology*. (2023). StatPearls Publishing.
- [35] Rizwan, M., et al. (2024). Ecological impacts and potential hazards of nickel on soil microbes, plants, and human health.
- [36] Gonnelli, C., & Renella, G. (2021). Nickel in soil and water: Sources, biogeochemistry, and remediation using biochar.
- [37] Montgomery, D. C. (2020). *Design and Analysis of Experiments* (9e éd.). Elsevier.
- [38] Antony, J. (2014). *Design of Experiments for Engineers and Scientists* (2e éd.). Elsevier.
- [39] Elsevier. (2022-2024). Design matrix. Dans *ScienceDirect Topics*.
- [40] Montgomery, D. C. (2022). *Design and Analysis of Experiments* (10e éd.). Hoboken, NJ : John Wiley & Sons.
- [41] ScienceDirect. (2024). Full factorial design. Dans *Engineering Topics*.
- [42] ScienceDirect. (2024). Interaction effect – an overview. Dans *Mathematics Topics*.
- [43] Montgomery, D. C. (2017). *Design and Analysis of Experiments*. Wiley.
- [44] Goupy, J., & Creighton, L. (2006). *Introduction aux plans d'expériences* (3e éd.). Paris : Dunod.
- [45] Rezka, F., & Boukhallat, K. (2021). *Utilisation du plan d'expérience de Box-Behnken pour optimiser les différents facteurs influençant le séchage de la pomme de terre* (Mémoire de master). Université KasdiMerbah Ouargla, Faculté des Sciences Appliquées, Algérie.
- [46] Sefrou, Z. (2020). *Séparation des ions de lanthane (III) par la technique du point trouble : optimisation expérimentale et statistique* (Thèse de doctorat). Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.
- [47] Kimouche, K., & Gheribi, Z. (2008). *Étude de quelques plans d'expériences associées aux surfaces de réponse* (Mémoire de magister). Université Frères Mentouri Constantine 1, Algérie.

## Références bibliographiques

---

- [48] BouzaouitBoudjeniba, N. (2016). *Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences* (Thèse de doctorat). Université Badji Mokhtar Annaba, Algérie.
- [49] Chaoufi, I. E., & Malki, H. (2025). *Approche des plans d'expériences dans la nanofiltration des ions de lanthane* (Mémoire de master). Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.
- [50] Mesli, M. (2017). *Séparation des ions Pb(II) et Cu(II) par les techniques d'émulsion et au point trouble : étude comparative et modélisation par les plans de Box-Behnken* (Thèse de doctorat). Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen, Algérie.

### **Résumé :**

Une étude de modélisation et d'optimisation de la rétention des ions Nickel(II) par nanofiltration a été réalisée à l'aide du plan d'expériences de Box-Behnken. L'influence de trois paramètres opératoires, à savoir la pression transmembranaire, la concentration initiale en nickel et la concentration du contre-ions sulfates, a été évaluée. Les résultats ont montré que le modèle quadratique réduit décrit de manière fiable les données expérimentales et permet de prédire avec précision la rétention du Ni(II). L'optimisation du procédé a conduit à une rétention optimale prédite de 47,79 % avec une désirabilité de 100 %. Tandis que l'expérimental nous a permis d'atteindre une rétention de 100%. Ces résultats confirment l'impact du plan de Box-Behnken pour la modélisation et l'optimisation du procédé de nanofiltration appliqué à la rétention des ions Nickel(II).

**Mots clés :** Nanofiltration, Ni(II), modélisation, plan Box-Behnken

### **Abstract:**

This study focused on the modeling and optimization of Nickel(II) ion retention by nanofiltration using the Box–Behnken experimental design. The influence of three operating parameters, namely transmembrane pressure, initial nickel concentration, and sulfate counter-ion concentration, was investigated. The results showed that the reduced quadratic model adequately described the experimental data and accurately predicted the retention of Ni(II) ions. Process optimization led to a predicted optimal retention of 47.79% with a desirability of 100%. However, the experimental validation achieved a retention efficiency of 100%. These findings demonstrate the effectiveness of the Box–Behnken design for modeling and optimizing the nanofiltration process applied to the retention of Nickel(II) ions.

**Keywords:** Nanofiltration, Nickel(II), Ni(II), Modeling, Optimization, Box–Behnken Design.

### **المخلص:**

تهدف هذه الدراسة إلى نمذجة وتحسين احتجاز أيونات النيكل الثنائي ( $Ni^{2+}$ ) بواسطة تقنية الترشيح النانوي باستعمال مخطط التجارب-Box Behnken. تم تقييم تأثير ثلاثة متغيرات تشغيلية وهي: الضغط عبر الغشاء، والتركيز الابتدائي للنيكل، وتركيز أيونات الكبريتات المرافقة. أظهرت النتائج أن النموذج التربيعي المختزل يصف البيانات التجريبية بدقة جيدة ويسمح بالتنبؤ الموثوق بنسبة احتجاز أيونات النيكل. وقد أفضت عملية التحسين إلى نسبة احتجاز مثلى متوقعة بلغت 47.79% مع قيمة مرغوبة (Desirability) تساوي 100%، في حين سمحت النتائج التجريبية بالوصول إلى نسبة احتجاز بلغت 100%. تؤكد هذه النتائج فعالية مخطط Box-Behnken في نمذجة وتحسين عملية الترشيح النانوي المطبقة على احتجاز أيونات النيكل الثنائي.

النمذجة، التحسين، مخطط بوكس-بينكن ( $Ni^{2+}$ )، الكلمات المفتاحية: الترشيح النانوي، النيكل الثنائي