



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : **Chimie Analytique**

Par :

**M^{elles}: BELARIBI Bochra
BENMELIANI Imane**

Sur le thème

Modélisation de la nanofiltration d'ions métalliques par les plans de Box-Behnken et Taguchi

Soutenu publiquement lejuin..... à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr DIDI Mohammed Amine
Mme. BENYAHIA Nacera
Mme. NAIT-TAHAR Sanaa
Mr BELKHOUCHE Nasr-Eddine

Professeur
MCB
MCB
Professeur

Université de Tlemcen
C. U. de Maghnia
ESSA. Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Examinatrice
Examinatrice
Encadrant

Dédicaces

A Mon Dieu et nous le remercions infiniment de nous avoir aidés, soutenu et de nous avoir renforcés durant cette période de mémoire et durant toutes nos vies. Et afin d'être reconnaissante envers ceux qui nous ont appuyés et encouragés à réaliser ce modeste travail, je dédie ce mémoire :

A nos parents qui ont toujours veillé sur nous

A nos très chers frères et sœurs qui étaient toujours présents: M. Fatima ; T. Narimen ; M. Zineb ; A. Youcef ; N. Abdelkrim; K. Tarek ; Ch. Khalil;

M.Fateh

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de "master"

Et de laboratoire

Et à tous ceux que ma réussite leur tient à cœur.

Merci beaucoup ma famille.

Remerciements

Cette présente mémoire a été réalisée au sein de laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) à l'Université d'Abou Bekr Belkaid Tlemcen.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

A Monsieur **BELKHOUCHE Nasr-Eddine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de mémoire. Son expertise dans le domaine a été déterminante dans les orientations prises dans ce travail. Je tiens à le remercier pour sa grande disponibilité, pour son soutien, son aide dans les difficultés de ce mémoire, et aussi surtout pour ses qualités humaines.

Que Monsieur **DIDI Mohamed Amine**, Professeur à l'Université de Tlemcen, trouve mes meilleurs remerciements de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de présider le jury de la soutenance.

Mes sincères remerciements vont à madame **NAIT-TAHAR Sanaa** et **BENYAHIA Nacera** pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie également tous les collègues et amis du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) pour leur sympathie en particulier «**Melle BENAOUA Wafaa** » pour leur aide tout le long de ce travail et les bons moments passés au laboratoire

Sommaire

La liste des figures	
La liste des tableaux	
Introduction générale.....	01

Chapitre 1 : Aperçu sur la nanofiltration

I. Introduction	05
II. Procédé de nanofiltration.....	05
III. Membranes.....	06
IV. Types de membranes de nanofiltration.....	07
IV.1. Module à planes.....	07
IV.2. Module spirales.....	08
IV.3. Module tubulaire.....	08
IV.4. Module à fibres creuses.....	09

Chapitre 2 : Généralités sur les métaux lourds

I. Introduction.....	12
II. Source de métaux lourds	
II.1. Les sources d'origine naturelles	13
II.2. Les sources d'origine anthropiques	13
II.2.1. Les rejets physiques.....	13
II.2.2. Les rejets atmosphériques	13
III. Toxicité des métaux lourds	13
IV. Le cadmium.....	14
IV.1. Description.....	14
IV.2. Utilisation	15
IV.3. Toxicité.....	15
V. Le cuivre.....	16
V.1. Description.....	16
V.2. Utilisation.....	17
V.3. Toxicité.....	17
VI. Le zinc.....	18
VI.1. Description.....	18
VI.2. Utilisation.....	19
VI.3. Toxicité.....	20

Chapitre 3 : Modélisation par les plans d'expériences

I. Introduction.....	22
II. Intérêts des plans d'expériences.....	22
III. Principe des plans d'expériences	23
IV. Types des plans d'expériences	23
V. Notions de base des plans d'expériences	
V.1. Réponses ; Facteurs ; Niveaux	23
V.2. Espace expérimentale	25
V.3. Domaine d'étude.....	26
V.4. Valeurs codées.....	27
V.5. Matrice d'expérience	27
V.6. Effet d'un facteur	27
V.7. Interaction.....	28
V.8. Notion de modélisation mathématique	
VI. Méthodologie des surfaces de réponse.....	29

Sommaire

VI.1. Matrice de Box-Behnken	29
VI.1.1. Construction des plans de Box-Behnken.....	29
VI.1.2. Propriétés des plans de Box-Behnken	30
VI.1.3. Avantages des plans de Box-Behnken.....	31
VI.1.4. Calcul et raffinement du modèle	31
VI.2. Plans d'expériences associés aux surfaces de réponse d'ordre 1	34
VI.2.1. Les plans de Taguchi.....	34
VI.2.2. Démarche.....	35
VI.2.3. Tables de Taguchi.....	35
VI.2.4. Intérêts d'un plan de Taguchi	36
VI.2.5. Inconvénients de plan de Taguchi	36

Partie expérimentale

I. Réactifs chimiques.....	39
II. Appareils et instruments de mesure.....	39
III. Procédé de nanofiltration	40
III.1 Pilote.....	40
III.2. Fonctionnement général.....	42
III.3. Description de la membrane de nanofiltration.....	42
IV. Réalisation d'expériences de nanofiltration.....	44
V. Dosage par spectrophotomètre d'adsorption atomique.....	44
V.1. Schéma de l'appareillage.....	45
V.2. Conditions de dosage par spectrophotomètre d'adsorption atomique.....	45

Résultats & Discussions

1. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau distillée.....	48
II- Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Box-Behnken.....	51
II.1. Introduction.....	51
II.2. Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Box-Behnken	
II.2.1. Calcul et traitement	53
II.2.2. Analyse statistique	53
II.2.3. Analyse statistique de la rétention des ions de cadmium.....	54
II.2.3.1. Analyse de variance ANOVA	54
II.2.3.2. Optimisation graphique de la rétention.....	57
II.2.3.3. Optimisation numérique	58
II.3. Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Taguchi	
II.3.1. Calcul statistique.....	60
II.3.1.1. Le rapport signal/bruit (S/N)	60
II.3.1.2. Analyse de la moyenne (ANOM).....	61
II.3.1.3. Interprétation graphique.....	62
II.3.1.4. Analyse de variance (ANOVA).....	63
Conclusion.....	66

La liste des figures

Liste des figures

- Figure 1.** Schéma de nanofiltration
- Figure 2.** Principe de la séparation membranaire
- Figure 3.** Module à planes
- Figure 4.** Module spirale
- Figure 5.** Module tubulaire
- Figure 6.** Module fibre creuses
- Figure 7.** Tableau périodique des éléments montre les éléments étudiés
- Figure 8.** Le cadmium
- Figure 9.** Le cuivre
- Figure 10.** Le zinc
- Figure 11.** Espace expérimental
- Figure 12.** Les types des facteurs
- Figure 13.** Le domaine et les niveaux d'un facteur
- Figure 14.** Définition de l'espace expérimental
- Figure 15.** La disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude
- Figure 16.** Plan d'expérience et domaine expérimental
- Figure 17.** Illustration d'une interaction
- Figure 18.** Plan de box pour 3 facteurs
- Figure 19.** Différents écarts
- Figure 20.** Courbes de surfaces de réponses
- Figure 21.** Les métaux
- Figure 22.** Sel sulfate de Sodium
- Figure 23.** PH-mètre
- Figure 24.** Balance
- Figure 25.** Spectroscopie
- Figure 26.** Conductimètre d'adsorption atomique
- Figure 27.** Vues face et arrière du pilote
- Figure 28.** Description du module membranaire utilisé
- Figure 29.** Schéma simplifié d'un spectrophotomètre d'absorption atomique
- Figure 30.** Influence de la pression transmembranaire sur le flux volumique d'eau distillée.
- Figure 31.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, $p_{Hi}=5,60$
- Figure 32.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, $pH=2,35$
- Figure 33.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, $p_{Hi}=5,60$
- Figure 34.** Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, $p_{Ha}=2.35$
- Figure 35.** Rétention des ions de Cd(II), valeurs prévues et expérimentales
- Figure 36.** Graphiques de l'interaction entre la concentration des ions métalliques et la quantité ajoutée du sel de sulfate de sodium 2D (a) et 3D (b),
- Figure 37.** Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la quantité ajoutée du sel de sulfate de sodium 2D (a) et 3D (b).
- Figure 38.** Evolution des rétentions moyennes du Cd(II) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

Liste des tableaux

Liste des tableaux

- Tableau 1.** Avantages et inconvénients des différents modules
- Tableau 2.** Propriétés physico-chimique de cadmium
- Tableau 3.** Propriétés physico-chimique de cuivre
- Tableau 4.** Propriétés physico-chimique de zinc
- Tableau 5.** Matrice de box behnken pour 3 facteurs
- Tableau 6.** ANOVA sur l'ajustement du modèle
- Tableau 7.** Table de **Taguchi**
- Tableau 8 :** Performances et conditions d'utilisation des membranes
- Tableau 9.** Les différentes conditions pour les analyses de SAA
- Tableau 10.** Les perméabilités hydrauliques de la membrane pour les trois solutions et pour l'eau distillée
- Tableau 11.** Facteurs et leurs niveaux correspondants
- Tableau 12.** Matrice expérimentale de **Box-Behnken**
- Tableau 13.** Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert)
- Tableau 14.** ANOVA pour un modèle cubique réduit.
- Tableau 15.** Optimisation numérique du modèle cubique réduit
- Tableau 16.** Facteurs et signaux respectifs aux bruits par rapport à la matrice L4 de **Taguchi** en fonction des rétentions moyennes ($\bar{E}$)
- Tableau 17.** Conditions optimales de la rétention de Cd(II) par la nanofiltration
- Tableau 18.** ANOM des rapports signal et bruit (S/N)
- Tableau 19.** ANOVA pour la rétention de Cd(II) par la concentration métallique selon la conception de **Taguchi** L4.

Introduction générale

Introduction générale

Actuellement, la technique de nanofiltration (NF) se présente comme une alternative aux techniques conventionnelles, à l'échelle industrielle, de séparation et de récupération des métaux de valeur marchande ou toxiques. En effet, la nanofiltration peut répondre au compris d'ordres : technique, économique et écologique. Elle repose sur la séparation de sels et molécules basant sur leurs tailles (l'ordre de 1 nm) en utilisant la pression transmembranaire comme force motrice (de 10 à 25 bars). Elle est bien vue dans le domaine de filtration des solutions métalliques.

En général, l'optimisation des procédés chimiques y compris la technique de nanofiltration se fait d'une manière classique c'est-à-dire en optimisant un seul paramètre opératoire à la fois et en fixant les autres constants. Ce qui augmentera le temps et coût du procédé.

La méthodologie des plans d'expériences a pris un essor intéressant dans le domaine du traitement statistique des résultats expérimentaux, issus de l'optimisation des procédés. Un plan d'expérience est une stratégie de planification d'expériences menant ainsi à des réponses optimales. Le traitement et le raffinement statistique des résultats expérimentaux par différents modèles semi-empiriques, basés sur la philosophie des plans d'expériences permettront de prévoir les conditions opératoires des réponses optimales ainsi que les effets individuels et d'interactions entre les différents facteurs influençant le procédé en question.

L'objectif est d'étudier la modélisation de la nanofiltration d'ions métalliques Cd(II), Zn(II), Cu(II) par les plans d'expériences en utilisant la méthodologie des plans de **Box-Behnken** et de **Taguchi** afin de raffiner l'optimisation expérimentale du procédé de nanofiltration.

Le manuscrit est divisé en trois parties, une partie bibliographique qui est consacrée à un aperçu sur les techniques membranaires, un aperçu sur les métaux lourds et les plans d'expériences.

La partie expérimentale englobe les produits chimiques et les appareils utilisés avec une description du pilote de nanofiltration.

Dans la partie résultats et discussions, nous avons interprété les différentes expériences réalisées afin de tirer les conditions optimales de nanofiltration des ions métalliques en jeu.

Enfin, une conclusion générale reflète une synthèse des résultats obtenus le long de cette présente étude.

Chapitre 1 : Aperçu sur la nanofiltration

I. Introduction

Un procédé à membrane ou membranaire peut être défini comme la séparation d'un flux d'alimentation par une membrane en un retentât et une fraction de perméat. Les procédés membranaires commandés par la pression utilisent la différence de pression entre les deux côtés d'alimentation et de perméat comme force motrice pour transporter le solvant (généralement de l'eau) à travers la membrane. Les particules et les composants dissous sont partiellement retenus en fonction de propriétés telles que la taille, la forme et la charge.

Actuellement, les procédés membranaires remplacent ou complètent les méthodes de traitement conventionnelles pour le traitement des effluents et la purification de l'eau potable. Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau et des eaux usées comprennent l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration [1].

II. Procédé de nanofiltration

Les termes « nanofiltre » et « nanofiltration » sont soumission finale et conversion par Film Tec .En 1992, par la fédération Internationale de Laiterie, le préfixe nano signifie l'ordre de grandeur de dimension présumées des pores de ces membranes : 10^{-9}m [2].

La nanofiltration est un procédé membranaire intermédiaire entre l'osmose inverse et ultrafiltration en termes de seuil de la coupure et de pression transmembranaire application [3].

Le seuil de coupure de ces membranes est compris entre 300 et 103 Daltons ,exister en plus de permettre l'élimination des particules et des macromolécules comme dans l'ultrafiltration , les membranes nanofiltration sont conçues pour éliminer largement les ions polyvalents (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) font de nanofiltration un excellent choix pour le traitement de l'eau dure[4]. Lors de la nanofiltration, les substances sont rejetées selon deux principes: le rejet des espèces neutres en fonction de la taille (molécules supérieures à 200-300g mol⁻¹) et rejet des ions inorganiques en raison de la taille et des interactions électrostatiques entre les ions et les membranes. Par conséquent, la séparation des ions avec les membranes de nanofiltration est principalement basée sur une combinaison d'effets de taille et de charge.

Le développement du nanofiltration a nécessité une compréhension des mécanismes de transfert et de rétention de plusieurs ions métallique. Ces mécanismes de transport intermédiaires dans les membranes nanofiltration sont encore mal connus. Actuellement, les scientifiques qui utilisent cette méthode fondent leurs connaissances sur leurs propres observations. Pour cela, il est nécessaire de développer une théorie prenant en compte les

Chapitre 1 : Aperçu sur la nanofiltration

propriétés et les conditions de fonctionnement de la membrane afin de prédire le rejet des ions métalliques (figure 1) [5].

La nanofiltration trouve une large application pour le traitement des eaux saumâtres [6], le traitement des eaux usées industrielles [7], les effluents métalliques, la transformation des aliments [8], etc.

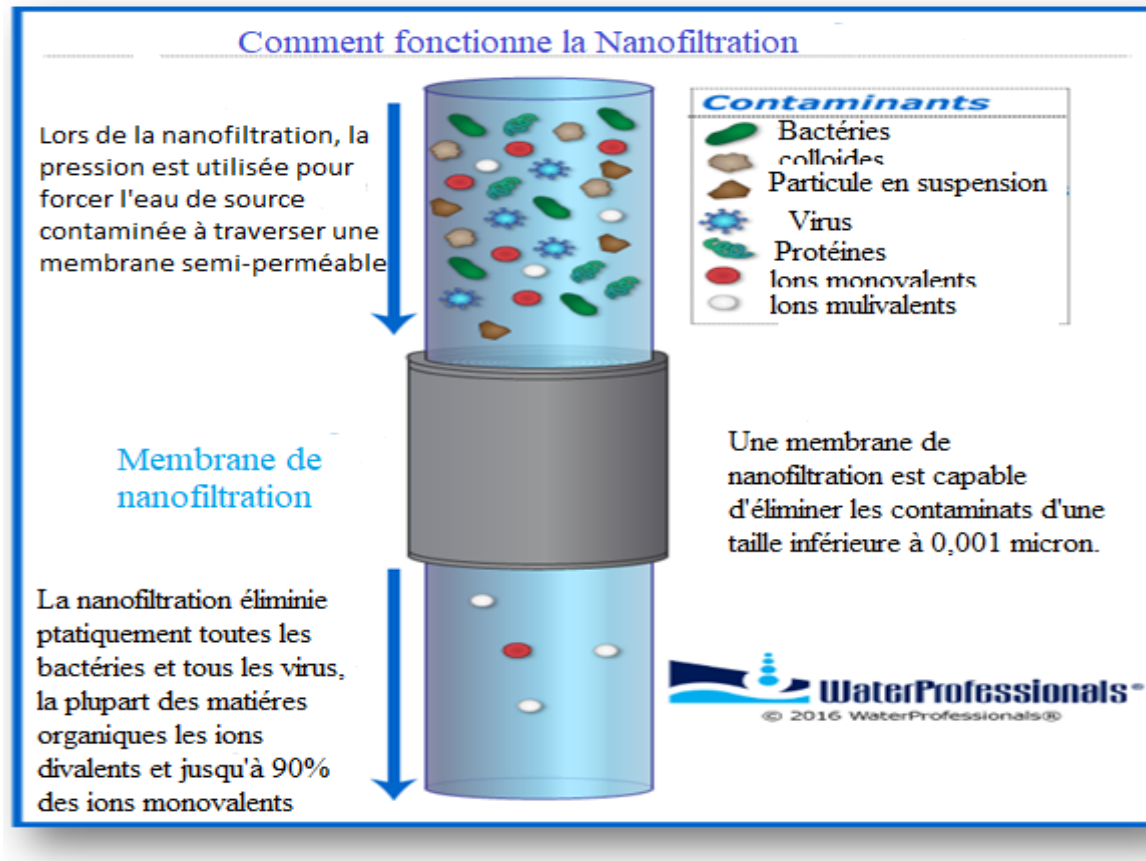


Figure 1. Schéma de nanofiltration

III. Membranes

Le terme « membrane » est dérivé du mot latin « membrana » qui signifie peau. Une membrane agissant comme une interface entre deux fluides en vrac peut être définie comme un matériau semi-perméable qui sépare sélectivement les composants d'un mélange lorsqu'une force motrice appropriée est appliquée à travers elle, c'est-à-dire une différence de pression, une différence de concentration, une différence de potentiel électrique ou une différence de température. Ces forces motrices affectent le transfert de masse à travers les membranes qui provoquent un transport convectif ou diffusif des matériaux. Quelques propriétés caractéristiques requises dans une membrane idéale sont une sélectivité élevée, une stabilité thermique et mécanique élevée, une résistance aux produits chimiques, un faible potentiel

Chapitre 1 : Aperçu sur la nanofiltration

d'encrassement, une perméabilité élevée, une propriété filmogène et un processus de fabrication rentable.

La perméabilité de la membrane affecte le flux du procédé, alors que la sélectivité d'une membrane altère la pureté d'un produit, il est donc important de maintenir une sélectivité élevée pour réduire le nombre d'étapes de purification d'un produit. L'utilisation de membranes est beaucoup plus avantageuse car elles sont compactes, nécessitent un faible coût d'investissement, impliquent des calendriers d'exploitation et d'entretien plus faciles et une efficacité énergétique, en plus de fournir un produit de haute qualité (figure 2). Bien que les membranes connaissent un développement et une commercialisation rapides, quelques défis restent à relever : la distribution uniforme de la taille des pores, la stabilité à des températures élevées et des facteurs de séparation élevés [1].

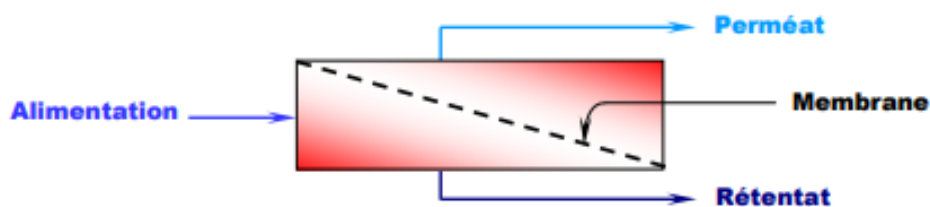


Figure 2. Principe de la separation membranaire.

IV. Types de membranes de nanofiltration

Le choix de la membrane pour un procédé dépend largement de l'application. Différentes applications utilisent diverses membranes faites de matériaux différents (tableau 1). La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules. Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

IV.1. Modules à plans

Les modules plans sont les modules les plus simples et les plus anciens. Les applications des modules plans comprennent l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Comme le montre la figure 3, plusieurs membranes sont superposées et séparées par des espaceurs, la solution d'alimentation est pressurisée par un écoulement tangentiel, et les solutions de perméat et de rétention sont collectées aux deux extrémités du module [9].

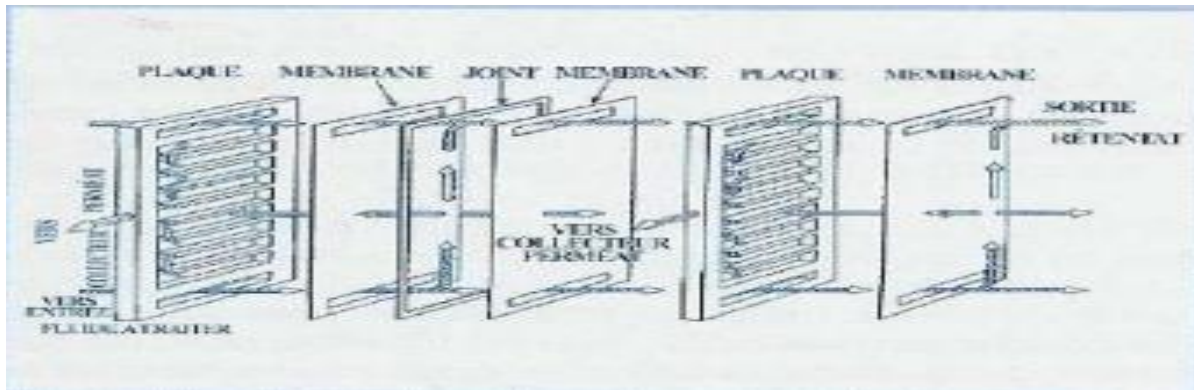


Figure 3. Module à planes

IV.2. Modules spirales :

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat (figure 4) [10].

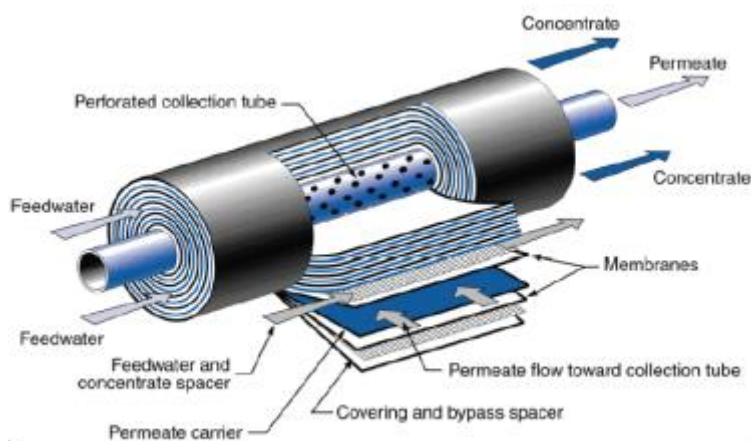


Figure 4. Module spirale

IV.3. Modules tubulaires

Ce type consiste en un tube en métal ou en plastique auquel est fixée une membrane semi-perméable. Le diamètre du tube est de 7 à 25 mm, dont la plupart est de 12,5 mm. L'eau traitée circule à l'intérieur du tube et le perméat est collecté à l'extérieur du tube. Le tube est poreux ou à des trous pour permettre au perméat de s'échapper (figure 5) [11].

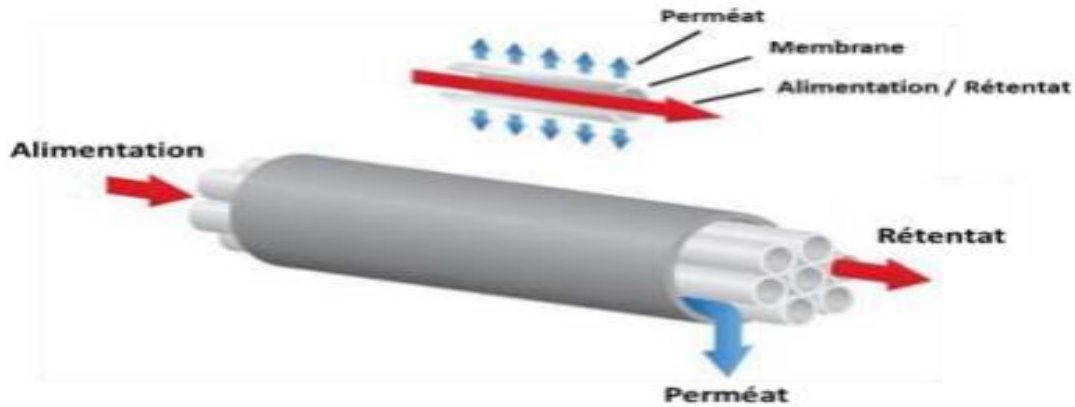


Figure 5. Module tubulaire

IV.4. Modules à fibres Creuses

Ces modules peuvent être assimilés à des modules tubulaires constitués de petits tubes de diamètres allant de quelques millimètres à quelques dizaines de microns. Cependant, contrairement au module tubulaire qui est constitué d'une membrane et d'un support inerte, les fibres creuses servent à la fois de membrane et de support (figure 6) [9].

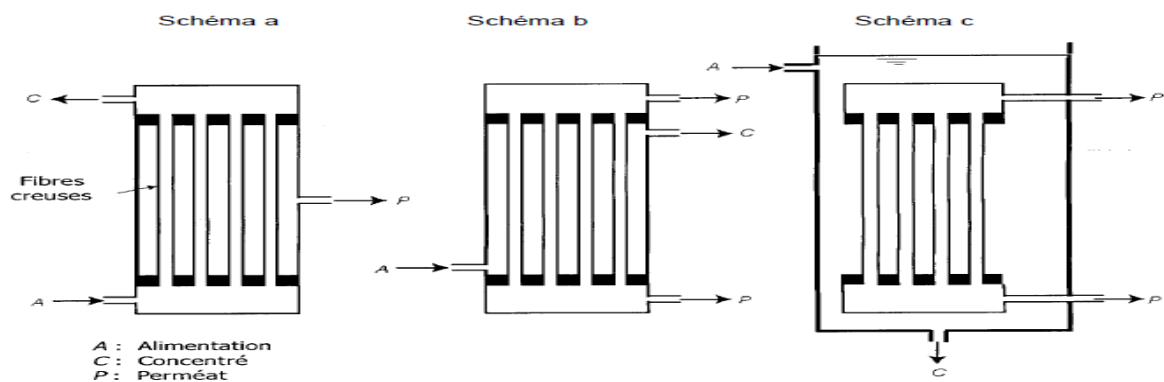


Figure 6. Modules fibre creuses

Chapitre 1 : Aperçu sur la nanofiltration

Tableau 1. Avantages et inconvénients des différents modules.

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire	Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	Compacité Faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire Nettoyage in situ très difficile
Tubulaire	Très peu d'exigences de prétraitement Nettoyage in situ facilité	Consommation énergétique élevée Compacité limitée
Fibre creuse	Compacité élevée Faible consommation énergétique Faible coût d'investissement	Prétraitement nécessaire en mode interne/externe

Chapitre 2 : Généralités sur les métaux lourds



Figure 7. Tableau périodique des éléments montre les éléments étudiés

II. Source de métaux lourds

II.1. Sources d'origine naturelles

Les métaux lourds sont présents dans la nature et sont libérés par les précipitations géochimiques de roches et d'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne, l'élévation du continent et les incendies de forêt [15].

II.2. Sources d'origine anthropiques

Les humains introduisent une quantité importante de métaux lourds dans l'environnement. Cette contamination provient de diverses sources, notamment les gaz d'échappement des véhicules, la combustion de combustibles fossiles, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides.

II.2.1. Rejets physiques

Concernant principalement le plomb et dans une moindre mesure le cadmium deux phénomènes sont à considérer : d'une part, il y a l'activité métallurgique et minière, et d'autre part, il y a les émissions liées à l'élimination des produits en fin de vie chargés en plomb, comme dans le cas des batteries automobiles. La quantité de mercure éjecté sous forme liquide est bien moindre. Le mercure, quand à lui, se retrouve dans les canalisations partant du point d'utilisation (hôpitaux, cabinets dentaires, etc.).

II.2.2. Rejets atmosphériques

Les métaux qui représentent des masses importantes dans l'atmosphère, qui se mesurent en dizaines de tonnes (mercure, arsenic et cadmium), en certaines de tonnes (chrome) ou en milliers de tonnes (mercure, arsenic et cadmium) (le plomb). Suite à l'acceptation du protocole d'Aarhus sur les métaux lourds en 1998, les émissions atmosphériques de métaux ont diminué de 50 % dans un certain nombre de pays [16].

III. Toxicité des métaux lourds

Certains métaux, tel que Cu, Ni, Co, Fe,..., sont nécessaires aux processus biologiques mais sont toxiques à des concentrations élevées, tandis que d'autres, tels que Pb, Sb, Cd et Hg, sont toxiques pour l'homme même à faible dose [13].

IV. Cadmium

IV.1. Description

Le cadmium est un élément chimique, symbolisé Cd, de couleur argentée et de teintes bleues, brillant dans le groupe 12 et la période 5, avec une masse atomique de 112.4g/mol , un numéro atomique de 48 et une masse volumique de 8.7 g/cm³ (voir tableau 2)[13]. Le cadmium est un métal relativement rare qui est utilisé à divers fins. Il est également assez malléable. Le cadmium est également l'un des métaux lourds les plus dangereux au monde (figure 8). Même à faible concentration, il s'accumule dans le cortex rénal pendant de longues périodes (50 ans), provoquant une perte anormale de protéine dans les urines (protéinurie) et des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées [15].

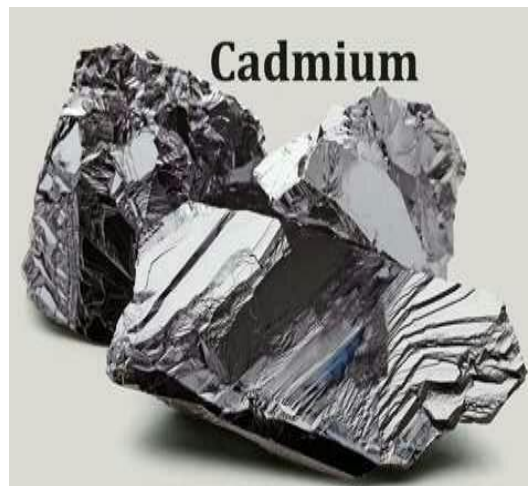


Figure 8. Le cadmium

IV.2. Utilisation

Le cadmium a de nombreuses utilisations industrielles et joue un rôle majeur, dont 75% dans les batteries, 12% dans les pigments (jaune et rouge), 8% dans les stabilisateurs et 1% autre application [13].

IV.3. Toxicité

Sa toxicité est connue depuis les années 1950. Le cadmium est l'un des rares éléments connus pour n'avoir aucune fonction dans le corps humain ou animal. Il est extrêmement toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). Il faut le tenir éloigné de la nourriture. Il provoque une variété de problèmes chez les humains, y compris des problèmes de reproduction et une augmentation des niveaux de stress. Les effets toxique

Chapitre 2 : Généralités sur les métaux lourds

du cadmium ne sont pas seulement nocifs pour l'homme, mais aussi pour les plantes et les animaux [17].

Tableau 2. Propriétés physico-chimiques de cadmium

Symbole	Cd
Nom	cadmium
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	48
Masse atomique	112.4 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8.7 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	321 °C
Point d'ébullition	767 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.154 nm
Rayon ionique	0.097 nm (+2)
Configuration électronique	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²
Energie de première ionisation	866 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1622 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0.402 V

Le cadmium a été identifié comme un polluant hautement toxique. Quelle que soit sa source, le cadmium dans le sol ne se décompose pas par des processus chimiques ou biologiques. Il s'accumule dans les strates arables et peut être attiré par les eaux du ruissellement pour atteindre les nappes phréatiques les plus profondes. Le cadmium peut être absorbé par les plantes s'il s'accumule dans les couches de la couche arable, ce qui présente un risque grave pour la santé. L'exposition au cadmium provoque une multitude d'effets négatifs, les lésions reproductives et le cancer étant parmi les plus graves [18].

V. Cuivre

V.1. Description

Le cuivre est un élément métallique avec le symbole Cu et de numéro atomique 29, et appartient au groupe de classification des éléments périodiques (IB) (tableau 3). Lorsqu'une plaque de cuivre est bien décapitée, elle prend une couleur rougeâtre ou rouge (figure 9).

Chapitre 2 : Généralités sur les métaux lourds

Les sulfites (chalcopryrite CuFeS_2), les hydrox carbonates (malachites $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$) et les oxydes (ténorite CuO) sont les formes de cuivre les plus courantes dans la nature. C'est un métal rouge orangé qui brille de mille feux, qui est noble, qui ne s'oxyde pas facilement et qui peut prendre un beau poli. Le cuivre naturel a 11 isotopes et est principalement composé des isotopes non radioactifs ^{63}Cu (69.17%) et ^{65}Cu (30.83%). Le cuivre dans 4 états d'oxydation est extrêmement sensible à l'environnement [13].



Figure 9. Le cuivre

V.2. Utilisation

Les propriétés du cuivre (haute conductivité électrique, résistance à la corrosion) font de ce métal une ressource naturelle largement utilisée. Dans les domaines de l'électricité, de l'électronique et des télécommunications (câbles, microprocesseurs, batteries), de la construction (tuyauterie d'eau, couverture), de l'architecture, des transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), des machines-outils, et biens de consommation (ustensiles de cuisine), ainsi que la monnaie (euro) [19].

V.3. Toxicité

Le sulfate de cuivre étant une substance toxique, il doit être manipulé avec prudence. Chaque fois que vous utilisez, vous devez mettre une paire de lunettes de protection, un masque, des gants. En cas d'ingestion, c'est un produit nocif irritant pour les yeux et la peau. Le cuivre est très toxique pour les organismes aquatiques [12]. La toxicité du cuivre varie selon sa forme chimique et son état d'oxydation. Le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique [19].

Tableau 3. Propriétés physico-chimique de cuivre

Symbole	Cu
Nom	cuivre
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8.9 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	1083 °C
Point d'ébullition	2595 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.128 nm
Rayon ionique	0.096 nm (+1) ; 0.069 nm(+3)
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743.5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième	1946 KJ.mol ⁻¹
ionisation Potentiel standard	0.522V(Cu ⁺ /Cu) ;0.345V(Cu ⁺² /Cu)

VI. Le zinc

VI.1. Description

Le zinc est un élément chimique métallique de symbole Zn, qui appartient au groupe IIB il s'agit d'un élément de transition, de numéro atomique 30 et de masse atomique de 65.38g/mol (tableau 4).

Le zinc est un métal ductile, bleu vert, modérément réactif qui réagit avec l'oxygène et d'autres non métaux pour produire de l'hydrogène (figure 10). Dans la nature le zinc n'existe qu'à l'état divalent (Zn II).

Il fait partie du groupe des éléments de transition. Il existe 5 isotopes du zinc : ⁶⁴Zn (48.27%) ; ⁶⁶Zn (27.90%) ; ⁶⁷Zn (4.10%) ; ⁶⁸Zn (18.80%) ; ⁷⁰Zn (0.63%). [8 ;20; 21]



Figure 10. Le zinc

Tableau 4. Propriétés physico-chimique de zinc

Symbole	Zn
Nom	zinc
Etat ordinaire	Solide
Numéro atomique	30
Masse atomique	65.37 g.mol ⁻¹
Masse volumique	7.11 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de fusion	420 °C
Point d'ébullition	907 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0.138 nm
Rayon ionique	0.074 nm (+2)
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²
Energie de première ionisation	904.5 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1723 KJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	-0.763 V

VI.2. Utilisation

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements anticorrosion sur les métaux (galvanoplastie, métallisation et traitement par immersion). On le trouve dans une **variété** d'alliages (laiton, bronze et alliages légers). Il est utilisé dans la construction de bâtiments

Chapitre 2 : Généralités sur les métaux lourds

résidentiels, d'équipements automobiles, de voies ferrées et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il sert de catalyseur dans la production d'autres composés et d'agent réducteur en chimie organique et en chimie analytique [19].

Le zinc est également utilisé dans l'agriculture comme source d'oligo-éléments, principalement dans les zones aux sols fortement calcifiés. La culture la plus sensible à la carence en zinc est très probablement le maïs. Des symptômes d'insuffisance peuvent également être trouvés sur la majorité des arbres fruitiers [17].

VI.3. Toxicité

Le zinc est un oligo-élément essentiel pour tous les organismes vivants. On le retrouve dans la composition de métalloprotéines qui interviennent dans diverses réactions physiologiques. Une carence en zinc chez l'homme se traduit par des lésions cutanées ainsi qu'un affaiblissement du système immunitaire. L'apport quotidien recommandé en zinc se situe entre 5 et 40 milligrammes, avec des quantités toxiques et mortelles de 150 à 600 milligrammes, respectivement. A forte doses, le zinc est considéré comme cancérigène. La surconsommation du zinc dans les plantes provoque une variété de symptômes, notamment un ralentissement de la croissance, des déformations des feuilles et des rameaux et une chlorose (taches sombres sur les feuilles). Par conséquent, une forte concentration de zinc dans un sol contaminé peut entraver sa régénération [22].

Chapitre 3 : Modélisation par les plans d'expériences

I. Introduction

Les statistiques ont évolué dans divers domaines au cours des deux dernières décennies, y compris l'analyse des données et l'expérience planification. Ces méthodes statistiques vous permettent d'interpréter des expériences précédemment menées et de décrire qualitativement les effets des variables en jeu. Ce paramètre, par exemple, aura une influence forte ou faible sur la réponse d'un système [12].

Un plan d'expérience est une stratégie de planification d'expériences et quantification. La méthodologie de planification de l'expérience afin d'obtenir des résultats solides et appropriés dans un de manière opportune et rentable est basée sur le fait que chaque expérience est unique, conduira à une analyse et à une interprétation sur une base régulière, en raison de sa nature bien organisée. Les résultats sont plutôt basiques en termes de statistiques.

La méthodologie de quantification des effets de divers facteurs sur une réponse dans des zones expérimentales afin de les optimiser. Fisher a été le premier à proposer une méthode pour étudier de nombreux facteurs en même temps, ce qu'il a fait pour la première fois. À la suite des travaux du Dr **Taguchi**, de grandes entreprises se sont intéressées à cette méthodologie dans le cadre du processus de contrôle de la qualité. Il a contribué de manière significative à la croissance de l'utilisation de la planification de l'expérience dans les milieux industriels [23,24].

II. Intérêts des plans d'expériences

L'objectif de la stratégie était de trouver un moyen de réduire le nombre d'expériences réalisées tout en augmentant la précision des résultats [25].

Les principaux avantages de cette méthode sont :

- Réduire le nombre d'expériences requises (à la fois en termes de temps et d'argent).
- La capacité d'étudier un grand nombre de facteurs.
- Détection des interactions inter factorielles.
- Modélisation des réponses étudiées.
- Précision maximale des résultats [14].

Cette méthode permettra une interprétation rapide et fiable des résultats en fournissant un modèle expérimental détaillé du système à l'étude ; et fournira le plus d'informations avec le moins d'essais [25].

III. Principe des plans d'expériences

L'utilisation de techniques de planification expérimentielle nous permettra de répondre à nos besoins. En fait, son principe est de faire varier les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (qui

sont les variables, discrètes ou continues) en même temps dans chaque expérience. Cela permettrait de réduire significativement le nombre d'expériences nécessaires tout en augmentant le nombre de facteurs investigués, en détectant les interactions entre facteurs et optima par rapport à une réponse, c'est-à-dire une taille servant de critère, et en modélisant facilement les résultats. Le point délicat à retenir lors de l'utilisation des plans d'expériences est de maintenir le nombre d'expériences aussi bas que possible sans sacrifier la précision des résultats. Un grand nombre de livres traitent de plans d'expérience [26].

IV. Types des plans d'expériences

Il existe de nombreux plans d'expérience traditionnels qui peuvent être adaptés à toute situation rencontrée par un expérimentateur; les plus utilisés incluent.

- * Plans de dépistage pour déterminer les facteurs qui influencent une réponse.
- * Plans de modélisation ou plans de surface de réponse : modèles du premier ou du second degré.
- * Plans de mixages adaptés aux facteurs dépendants
- * Plans factoriels toutes les combinaisons possibles de niveaux de facteur sont présentes. La nature des problèmes à résoudre, le niveau de généralité souhaité pour les résultats et les ressources disponibles (données expérimentales, personnel et contraintes de temps....) influencent tous le plan choisi [24].

V. Notions de base des plans d'expériences

V.1. Réponses ; Facteurs ; Niveaux

La **réponse** (c'est-à-dire la grandeur mesurée à chaque essai : conversion, sélectivité....) est ce qui intéresse le plus l'expérimentateur lorsqu'il réalise une expérience. L'ampleur observée pour chaque expérience complétée est considérée comme une réponse. En d'autres termes, c'est le résultat calculé d'une étude. Sachant qu'à chaque point d'étude correspond une réponse. La surface de réponse est composée de tout cela. La valeur d'une réponse ne peut être modifiée que de manière indirecte en modifiant les facteurs.

Il découvre que celle-ci est influencée par un certain nombre de **facteurs** (c'est-à-dire le paramètre qui varie tout au long de l'expérience : température, temps, masse, ...). Il existe deux types de facteurs : qualitatif (un facteur non mesurable, on distingue des variables qualitatives ordinales et nominales) et quantitatif (un facteur mesurable, souvent à variation continue ou discrète). Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses (figures 11 et 12).

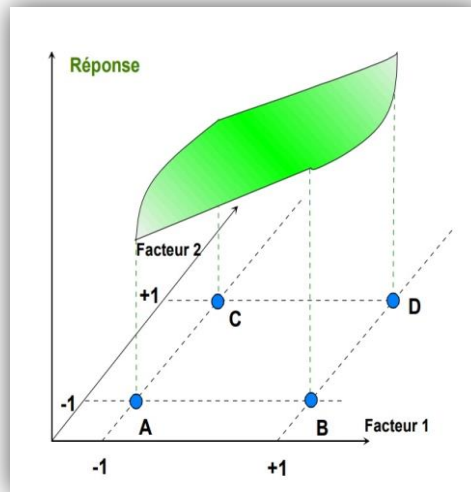


Figure 11. Espace expérimental

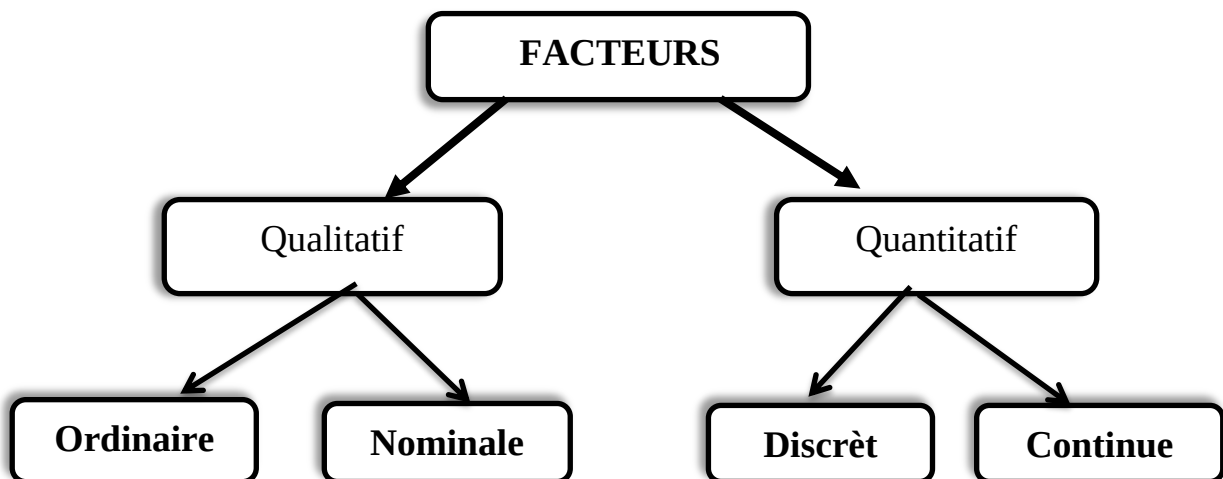


Figure 12. Les types des facteurs

Pour étudier l'impact de ces variables, nous fixons des bornes entre deux **niveaux** : les niveaux inférieurs (-1) et le niveau supérieur (+1). Le **domaine de variation** du facteur est l'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux niveaux (figure 13) [27, 28, 29].

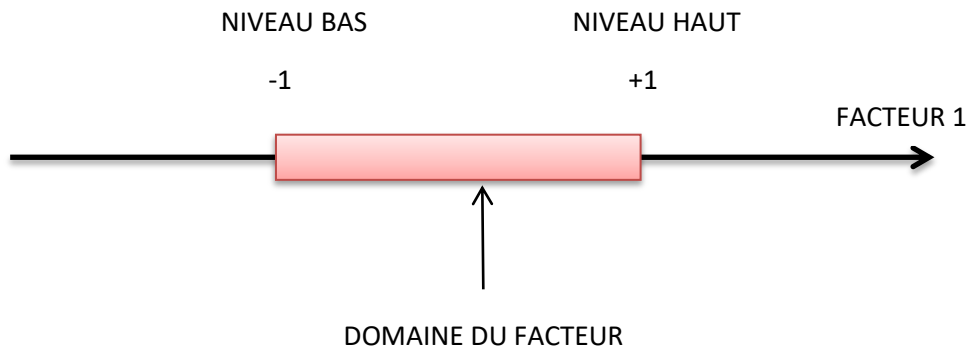


Figure 13. Le domaine et les niveaux d'un facteur

V.2. Espace expérimental

Nous utiliserons une espèce à deux dimensions pour représenter l'espace expérimental (figure 14), ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est donc simple d'appliquer les concepts introduits aux espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il existe un deuxième facteur continu, il est également représenté par un axe gradué et orienté. Ce deuxième axe est positionné orthogonalement au premier. En conséquence, une représentation cartographique d'un espace bidimensionnel euclidien est obtenue. Cette zone est connue sous le nom d'espace expérimental. La zone d'expérimentation est découpée en points « facteur1 * facteur2 » représentant chacun une expérience unique [30].

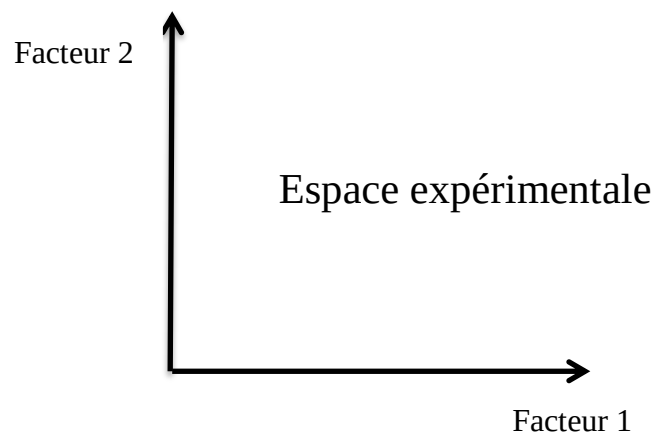


Figure 14. Définition de l'espace expérimental

V.3. Domaine d'étude

L'interprétation géométrique permet une meilleure compréhension de la création des plans d'expériences et une meilleure interprétation des résultats. Lorsqu'il y a plusieurs facteurs à considérer, il est nécessaire de penser en trois dimensions. Nous utiliserons l'exemple de deux facteurs X et Y à deux niveaux +1 et -1 pour nous aider à solidifier nos idées. Le domaine expérimental est le plan XY, dans lequel toutes les valeurs de X et Y sont possibles.

Cependant, en général un expérimentateur limite les fluctuations des facteurs étudiés. Tous les points de la surface délimités par les niveaux inférieur et supérieur de chaque facteur sont appelés domaine d'étude (figure 15), qui représente la zone dans laquelle les variables peuvent être modifiées. Les connaissances **glanées** à partir des résultats expérimentaux ne seront utiles que dans ce domaine [31].

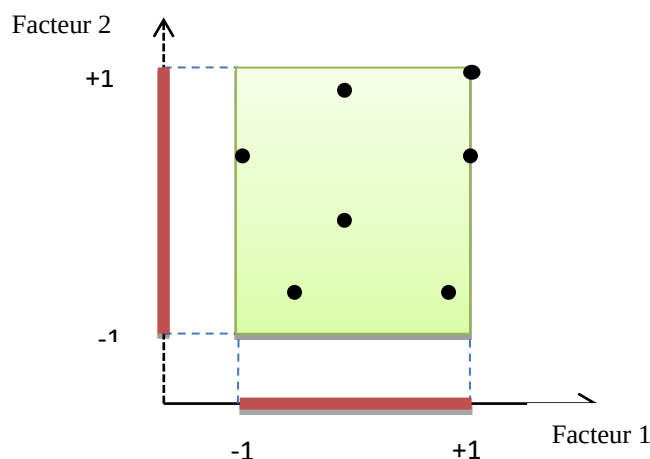


Figure 15. La disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude

V.4. Valeurs codées

Le traitement des données issues des plans d'expériences nécessite l'utilisation de variables centrées, réduites et sans dimension, appelées « variables codées », plutôt que de « variables réelles ». Pour ce faire, chaque variable réelle est liée à une variable codée, qui a le niveau -1 pour le niveau min et le niveau +1 pour le niveau max [32].

La valeur centrale de domaine est : $A_0 = (A^+ + A^-)/2$

On introduit également la notion du pas : $\text{Pas} = (A^+ - A^-)/2$

Le passage des variables d'origines A aux variables codées notées X est donnée par :

$$X = (A - A_0) / Pas$$

X : Valeur codée

A : Valeur réelle

A₀: Valeur réelle moyenne

V.5. Matrice d'expérience

Une matrice d'expérience est un objet mathématique qui représente toutes les expériences qui doivent être complétées. Il est toujours écrit dans une forme codée. Elle a N lignes pour le nombre d'expériences et K colonnes pour le nombre de variables [33].

V.6. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau (-1) à une autre valeur au niveau (+1), comme indiqué sur la figure 16.

Graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des Indications [31].

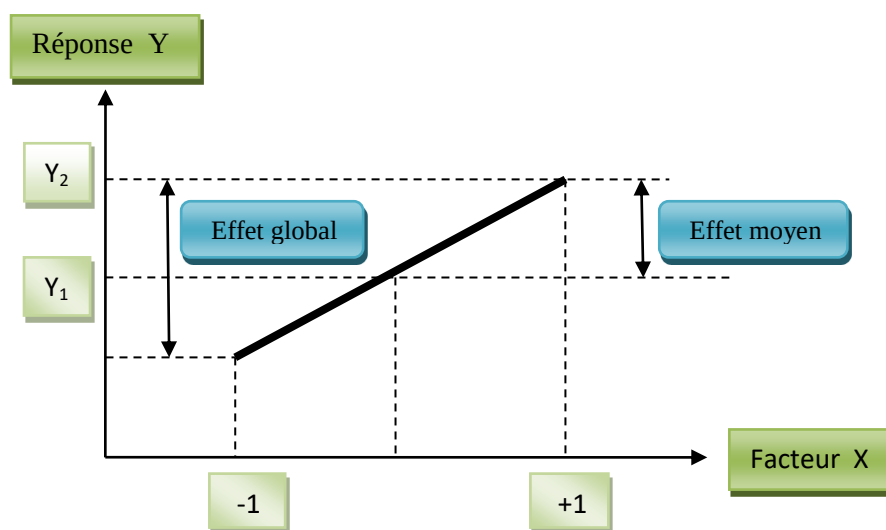


Figure 16. Plan d'expérience et domaine expérimental

V.7. Interaction

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction (figure 17). Cette interaction se traduit sur un diagramme par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus la distance entre les cotées droit et gauche du parallélogramme est grande, plus le degré d'interaction est élevé [34].

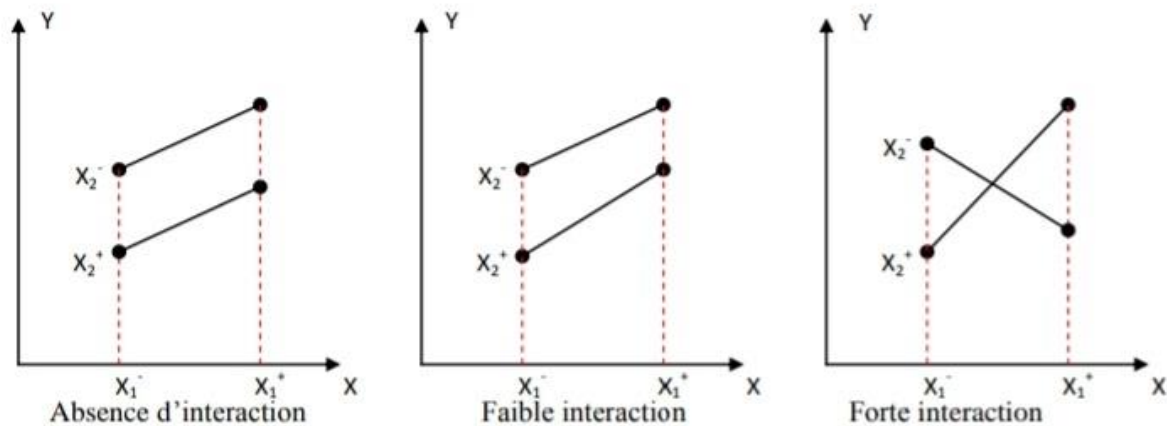


Figure 17. Illustration d'une interaction

V.8. Notion de modélisation mathématique

Il s'agit d'une relation mathématique qui décrit le changement d'une réponse à la suite de la modification d'un ou plusieurs facteurs [29].

$$Y=f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1)$$

- Y : La réponse
- $X_1, X_2, \dots, X_n$: Les facteurs
- f : Fonction mathématique qui explique les variations de la réponse selon les différentes valeurs données au X_n .

Cette fonction est beaucoup trop générale. La série Taylor-Mac Laurin est développée de manière limitée. Si les dérivées sont considérées comme des constantes, le développement prend la forme d'un polynôme [14].

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots \quad (2)$$

Avec :

- Y : La réponse (la grandeur d'intérêt) ;
- X_i : représente un niveau du facteur i ;
- X_j : représente un niveau du facteur j ;
- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : Les coefficients du polynôme

Le but de la modélisation des réponses avec un modèle mathématique est de pouvoir calculer toutes les réponses dans un domaine donné sans avoir à entreprendre d'expérimentation [35].

VI. Méthodologie des surfaces de réponse

VI.1. Matrice de Box-Behnken

VI.1.1. Construction des plans de Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken sont simples à mettre en œuvre car tous les facteurs n'ont que trois niveaux: -1, 0 et +1, avec des variables codées. Les points expérimentaux sont situés au milieu de chacune des cotées du cube. Ce plan comporte 12 essais de ces axes auxquels on peut ajouter un (ou plusieurs) points au centraux (figure 18). La matrice montre que ces 12 tests sont accompagnés d'un seul point central (tableau 5). En pratique, on réalise souvent 3 ou 4 points au centre [35].

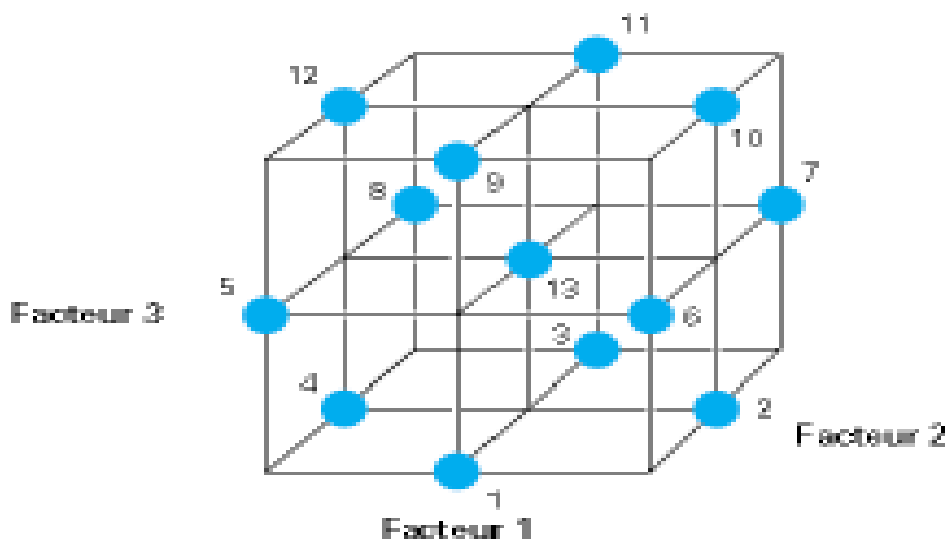


Figure 18. Plan de box pour 3 facteurs

VI.1.2. Propriétés des plans de Box-Behnken

Les propriétés des plans **Box-Behnken** sont les suivantes :

- Ils nécessitent trois niveaux pour chacun des facteurs ; -1 ; 0 ; 1 sont utilisés pour assurer l'orthogonalité.
- Ils ont la propriété de séquentialité.
- Pour 4 et 7 facteurs, le plan de **Box-Behnken** est iso variant, alors que les autres sont presque iso variant.
- Ils peuvent répondre au critère de quasi-orthogonalité s'ils ont 4 points au centre pour un plan à 3 facteurs et 12 points au centre pour un plan à 3 facteurs.
- Les erreurs de prédiction sur les réponses calendaires sont inférieures aux erreurs expérimentales

- sauf pour $m=3$ et $m=11$ les plans d'expérience de **Box-Behnken** peuvent être divisés en blocs orthogonaux [36].

Tableau 5. Matrice de box behnken pour 3 facteurs

N° d'essais	Facteur1	Facteur 2	Facteur 3
1	1	0	-1
2	0	0	0
3	0	0	0
4	-1	1	0
5	0	1	1
6	0	-1	1
7	0	0	0
8	0	-1	-1
9	-1	0	-1
10	0	1	-1
11	1	0	1
12	1	1	0
13	1	-1	0
14	-1	-1	0
15	-1	0	1

VI.1.3. Avantages des plans de Box-Behnken

De ce fait, le modèle **Box-Behnken** a l'avantage d'être moins coûteux en temps (moins d'essais) et en ressources à investir dans l'expérimentation. Le modèle de **Box-Behnken** ne permet pas de tester des traitements dans lesquels tous les facteurs sont réglés à leur niveau le plus élevé ou le plus bas en même temps. Par conséquent, la matrice de **Box-Behnken** réduit le nombre de combinaisons trouvées aux extrémités du domaine de variation des facteurs, où une réponse non satisfaisante (élevée ou faible) est observée en général. Cela peut être utile lorsque les points sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs difficiles ou impossibles à tester en raison des contraintes physiques de la procédure.

Le plan **Box-Behnken** a un large éventail d'applications dans une variété de domaines scientifiques. Il a été utilisé dans divers domaines de la chimie (analytique,

spectrophotométrie, chromatographie,.....) pour améliorer divers processus chimiques et physiques. Le plan Box-Behnken est utilisé en microbiologie pour évaluer l'impact des facteurs environnementaux sur la croissance des microorganismes agricoles [34].

VI.1.4. Calcul et raffinement du modèle

❖ Analyse statistique

Les caractéristiques de la fondation de ce modèle peuvent être facilement déduites par une analyse statistique, et la qualité du modèle mathématique peut être déterminée. Par conséquent, la technologie peut être en mesure de déterminer :

- Les réponses dans toutes les zones d'étude, pour effectuer une analyse de variance, tracer des iso-courbes de réponse, construire des surfaces de réponse et déterminer des zones d'intérêt.
- Les coefficients associés aux différents monômes du modèle
- les écarts entre les valeurs mesurées et calculées se reflètent dans les résidus [37].

❖ Analyse de variance

L'analyse de la variance (terme souvent abrégé par le terme ANOVA : *Analysis Of Variance*) est un permettant de vérifier que plusieurs échantillons sont issus d'une même population [36].

ANOVA est un outil essentiel pour déterminer l'importance d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe d'analyse de variance repose sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expérience et la moyenne de ces mesures (figure 19). Cette différence se décompose en plusieurs composantes [38].

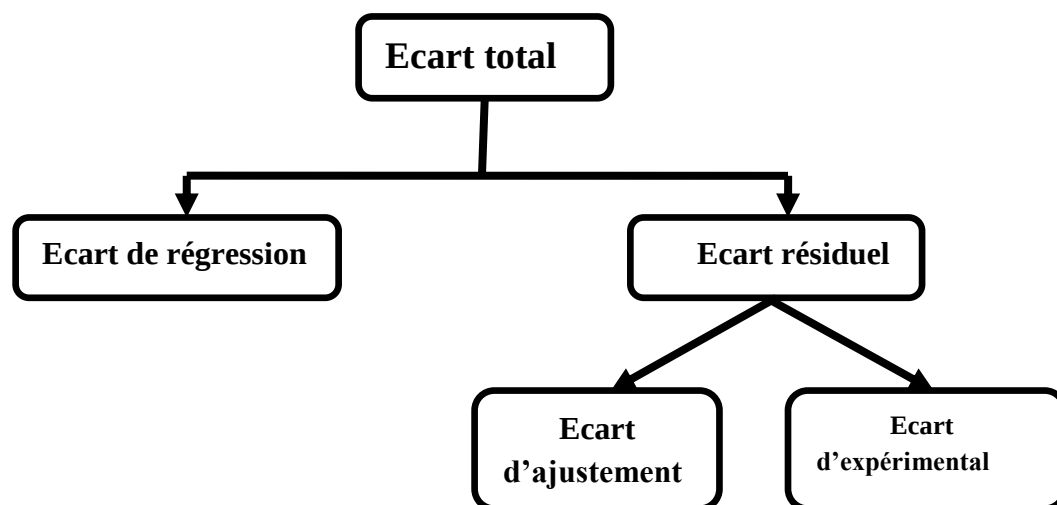


Figure 19. Différents écarts

Ceci est considéré comme une erreur, mais cela vous permet de comparer une réponse calculée expérimentalement à une réponse modélisée. Cette différence est la somme de deux facteurs [14].

❖ Probabilité (P)

La valeur de P est la statistique la plus essentielle dans le tableau de l'analyse de la variance (tableau 6). Cette valeur peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 1. S'il est inférieur à 0.05, on suppose que l'effet soit significatif, et s'il est inférieur à 0.01, on suppose que le facteur est hautement significatif [34].

Tableau 6. ANOVA sur l'ajustement du modèle

	Somme des carrés (notée SS)	Degré de liberté (noté ν)	Variance (%) notée (V)	F	P
Ecart total	$SS_{tot} = \sum_{i=0}^n (y_i - \bar{Y})^2$	$\nu_{tot} = n - 1$	$V_{tot} = \frac{SS_{tot}}{\nu_{tot}}$	•	•
Ecart résiduel	$SS_{res} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n e_i^2$	$\nu_{res} = n - \nu_{modèle}$	$V_{res} = \frac{SS_{res}}{\nu_{res}}$	F_1	P_1
Ecart de régression	$SS_{reg} = SS_{tot} - SS_{res}$	$\nu_{reg} = p - 1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$	F_1	P_1
Ecart expérimental pur	$SS_{exp} = \sum_{i=1}^n (y_i^o - \bar{Y}^o)^2$	$\nu_{exp} = n_0 - 1$	$V_{reg} = \frac{SS_{reg}}{\nu_{reg}}$	F_2	P_2
Ecart d'ajustement	$SS_{aju} = SS_{res} - SS_{exp}$	$\nu_{aju} = \nu_{res} - \nu_{exp}$	$V_{aju} = \frac{SS_{aju}}{\nu_{aju}}$	F_2	P_2

Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination R^2 est défini comme la fraction des fluctuations de la réponse qui ne peut être expliquée que par le modèle. Ce coefficient est déterminé à l'aide de l'équation suivante

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\eta_i - Y)^2}{\sum_{i=1}^n (\gamma_i - Y)^2} \quad (3)$$

Le R^2 est une mesure faite de la qualité du modèle, avec des valeurs allant de 0 à 1. Si le nombre est proche de 1, le modèle peut être utilisé pour déterminer les valeurs des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'explique rien.

De même, le coefficient de détermination ajusté $R^2_{\text{ajusté}}$ est défini comme la fraction des fluctuations de la réponse expliquées par le modèle seul, par rapport aux degrés de liberté. L'expression de $R^2_{\text{ajusté}}$ est la suivante (équation 4) [14;39].

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (4)$$

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

❖ Courbes d'iso-réponses et surfaces de réponses :

L'application du modèle validé peut également se faire graphiquement en traçant les courbes d'iso-réponse en 2D et en 3D (figure 20). Pour ce faire, à chaque fois deux variables à étudier sont choisies. Les niveaux des autres variables sont fixes (par exemple, à leur valeur moyenne). En ajoutant une troisième dimension au graphique des courbes d'iso-réponse, les valeurs des réponses peuvent être indiquées. On obtient une surface de réponses illustrant l'évolution de la réponse en fonction des niveaux des deux facteurs choisis [40].

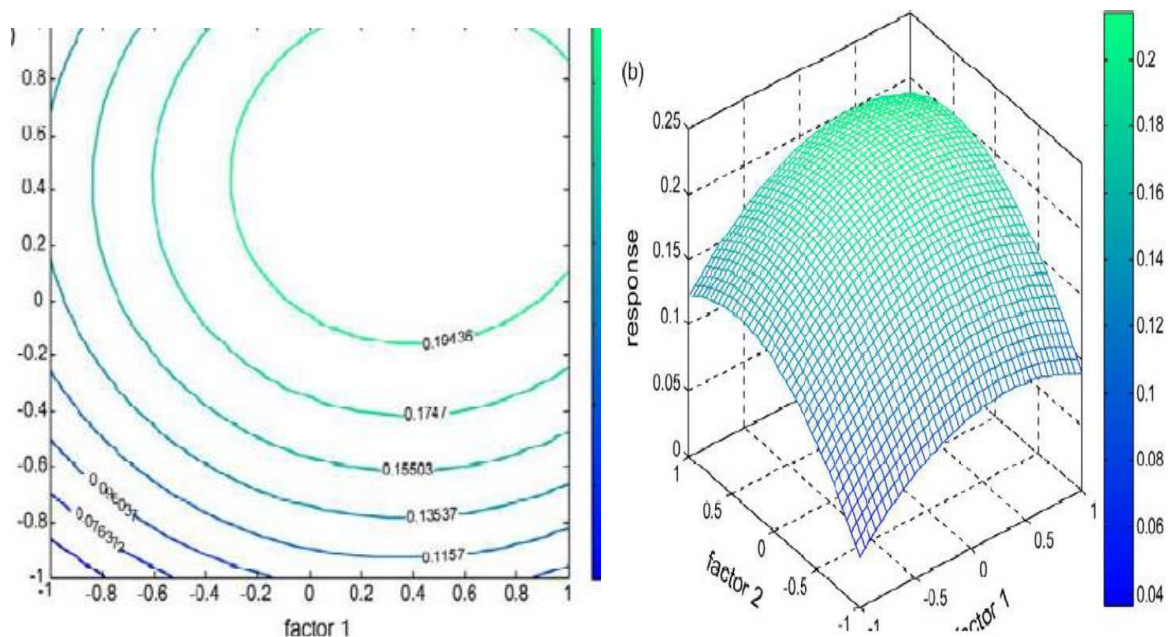


Figure 20. Courbes de surfaces de réponses

VI.2. Plans d'expériences associés aux surfaces de réponse d'ordre 1

VII.2.1. Les plans de Taguchi

Kenichi **Taguchi** a inventé la méthode **Taguchi**, qui est une méthode statistique pour la conception expérimentale. Sa contribution la plus importante est la combinaison de la technologie d'ingénierie et des données statistiques pour obtenir des améliorations rapides des coûts et de la qualité. La méthode **Taguchi** a d'abord connu un succès dans l'industrie, en particulier dans l'industrie alimentaire, puis a suscité un intérêt général pour le développement statistique et la recherche parmi les statisticiens. Cette méthode apporte des améliorations significatives dans les schémas factoriels complets et fractionnaires [24].

Le but de la méthode de **Taguchi** était de rendre ses approches statistiques aussi simples que possible afin qu'elles puissent être utilisées par le plus grand nombre de personnes sans nécessiter un génie mathématique. Les critiques rejettent cette simplification excessive en démontrant mathématiquement que certains résultats obtenus par des plans d'expériences orthogonaux conduisent à des résultats différents de ceux obtenus par des plans d'expériences conventionnels (travaux de Sir Ronald Fisher). Si l'on considère la méthode de **Taguchi** comme figée, il est important de souligner que ses critiques sont fondées. Cependant, il est nécessaire de voir le travail de **Taguchi** comme un point de départ auquel l'expérimentateur doit modifier son environnement de travail et son sujet de recherche (plutôt que de considérer son approche comme une réponse unique) [41].

VI.2.2. Démarche

La démarche de **Taguchi** se présente en six étapes [42] :

- **Etape 1** : décrire le problème à résoudre en essayant de quantifier l'objectif à atteindre.
- **Etape 2** : après un examen approfondi, choisissez les paramètres les plus influents. Les paramètres non retenus seront maintenus constants tout au long des essais.
- **Etape 3** : construisez le plan en configurant les combinaisons de test l'aide de tables avec des propriétés d'orthogonalité. La propriété d'orthogonalité vous permet de faire varier plusieurs facteurs dans une série de tests en même temps sans affecter les autres facteurs. Grâce à cette propriété, le nombre de tests est réduit.
- **Etape 4** : réaliser les essais en reproduisant chaque combinaison de plan sur le produit ou procédé et consigner les réponses dans un tableau.
- **Etape 5** : calculer le rapport [S/B] et analyser les résultats. Il existe deux méthodes complémentaires : l'analyse graphique mise au point par **Taguchi** et l'analyse de la variance statistique (ANOVA).

□ **Etape 6** : conclure à partir de la synthèse des résultats obtenus, sélectionnez les niveaux optimaux des paramètres du procédé et décider des actions à mener.

VI.2.3. Tables de Taguchi

Les tables de **Taguchi** sont des plans de **Plackett** et **Burman** dans lesquels +1 et -1 sont remplacés respectivement par 1 et 2. La Table L8 est sur le Plan 23 et la Table L16 est sur le Plan 24. **Plackett** et **Burman** ont créé le tableau L12, un plan de 12 expériences. À l'origine, ces plans étaient utilisés avec un modèle non interactif. Actuellement, certaines personnes utilisent les résultats et les principes de la théorie classique dans leur travail [41]. On présente la table L4 (tableau 7).

Tableau 7. Table L4 de Taguchi

Facteur1	Facteur	Facteur
2	2	1
2	1	2
1	2	2
1	1	1

Chaque table peut être identifiée par la forme $L_g(p^f)$ avec :

g : nombre de lignes

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

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

Il existe 18 tables orthogonales qui permettent de répondre à un bon nombre de problème industriel dans le contrôle de la qualité [14].

On distingue trois groupes :

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

VI.2.4. Intérêts d'un plan de Taguchi

Un plan d'expériences selon la méthode **Taguchi** présente plusieurs intérêts [41].

- Il est simple à mettre en œuvre
- Il requiert un faible nombre d'essais,
- Il conduit aux solutions techniques les plus économiques

- Il favorise l'analyse graphique et évite l'analyse complexé des résultats

VI.2.5. Inconvénients de plan de Taguchi

De nombreux statisticiens ont critiqué la méthode de **Taguchi**, notamment sur la base des plans d'expériences orthogonales (matrices orthogonales). Le problème provient de la simplification excessive des expériences utilisateur, qui oblige certains utilisateurs à ignorer la nécessité de modifier leur problème en fonction d'un plan cité .Les plans proposés ne sont pas toujours optimaux (basse résolution) [14].

Partie expérimentale

Partie expérimentale

I. Réactifs chimiques

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons utilisé les réactifs suivants :

- Les métaux : Zinc six fois hydratés ; Cadmium quatre fois hydratés ; Cuivre trois fois hydratés (**Figure 21**)
- Le sel de sulfate de sodium Na_2SO_4 (**Figure 22**)



Figure 21. Photo de sels de métaux



Figure 22. Photo de sel sulfate de Sodium

II. Appareils et instruments de mesure

➤ Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH-mètre ADWA, utilisant une électrode combinée (Figure 23). Dans ce travail, le pH-mètre a été utilisé afin de mesurer le pH des solutions avant et après la nanofiltration. Cependant, la mesure exacte du pH nécessite la détermination de l'équation d'électrode $E = a \text{ pH} + b$. Cette équation permet de calculer le pH après avoir mesuré le potentiel qui varie généralement entre -350 mV à + 350 mV permettant ainsi d'avoir une meilleure précision sur les mesures par rapport à la mesure du pH dont le domaine de variation est compris entre 0-14.

- Les pesées sont faites avec une balance analytique électronique type OHAUS. Figure 24
- Un spectrophotomètre d'absorption atomique type Perkin Elmer PinAA cle 900H a été utilisé pour l'analyse des ions métalliques de cuivre; zinc et cadmium. Figure 25
- Les mesures de conductivités ont été effectuées avec un conductimètre (Adwa) muni d'une électrode. Figure 26. Le principe de base de la mesure de la conductivité repose sur l'application d'une tension électrique à la solution à mesurer.



Figure 23. pH-mètre



Figure 24. Balance analytique



Figure 25. Spectrophotomètre
d'adsorption atomique



Figure 26. Conductimètre

III. Procédé de nanofiltration

III.1. Pilote

Pour la nanofiltration, on a utilisé le pilote MP72 muni d'une membrane de nanofiltration SNTE NF 270-2540 et une membrane d'osmose inverse XLE-2540. Le pilote de nanofiltration est donné dans la figure 27, représentant les deux faces.

Partie expérimentale

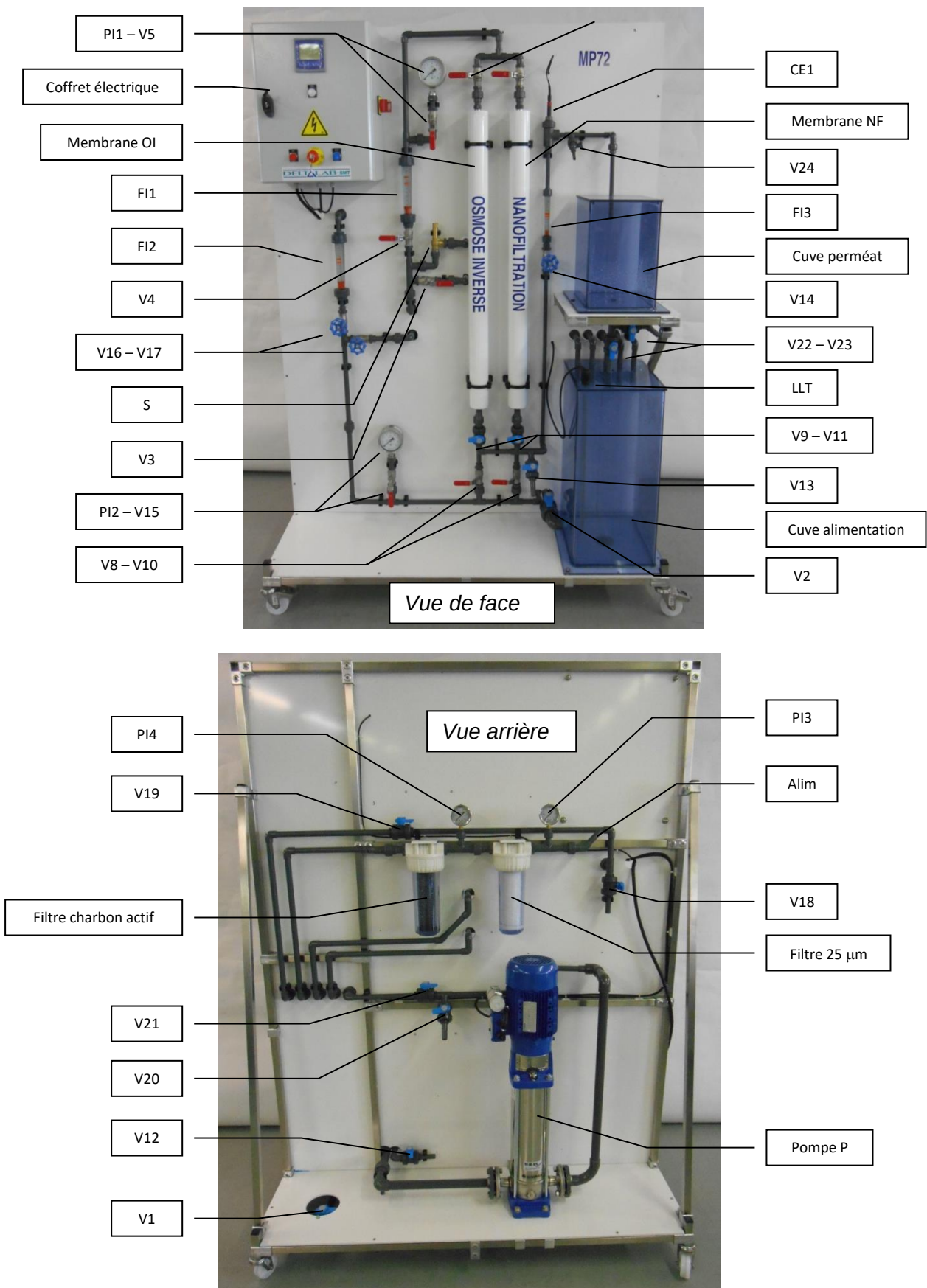


Figure 27. Vues face et arrière du pilote

➤ Mise en route

L'expérimentateur doit s'assurer que toutes les portes sont fermées. Activez le pilote avec un bouton ON, éteigne le vidange V1, puis placez la solution d'alimentation dans la cuve d'alimentation B1. Vous devez ouvrir le V2 et vous appuyez sur le bouton bleu de réarmement général « MARCHE » pour mettre en route la pompe et fermer le V22 pour recycler le perméat ; vous devez ouvrir le V3 pour recycler la solution nutritive dans le bac alimentation sans passer à travers la membrane pendant la configuration de la pompe. Pour la nanofiltration, vous sélectionnez la membrane et ouvrez les vannes V7, V10 et V11. Pour raccorder l'extrémité du circuit de perméat et le retour du rétentat au bac d'alimentation, Les portes s'ouvrent dans l'ordre V14 et V16. Vous pouvez lire les pressions en ouvrant les portes V5 et V15. Pour faire varier les pressions et les débits, basculez entre les vannes V3 et V4.

➤ Mise en arrêt

Nous fermons les vannes V3 et V2, puis appuyons sur le bouton STOP. Pour évacuer la solution, ouvrez V1 et fermez toutes les vannes.

III.2. Fonctionnement général

Le circuit enveloppé de deux membranes l'une de nanofiltration et l'autre d'osmose inverse, ces membranes sont alimentées par une pompe. Le circuit est composé de deux cuves en polychlorure de vinyle (PVC) transparentes, la première est la cuve d'alimentation (100 L) contenant la solution à traiter et la deuxième est la cuve du perméat (20L). Pour ce type de traitement, il existe trois types de solutions : solutions d'alimentation, perméat et rétentat.

La pompe s'arrête lorsque le niveau bas de la cuve d'alimentation est atteint.

Le bac d'alimentation est remplie par l'intermédiaire d'un filtre 25 μm et d'un filtre à charbon actif (5 μm). Le pilote peut fonctionner de manière autonome à partir du bac d'alimentation. Deux manomètres sont situés en amont et en aval des membranes. Les vannes permettent de faire varier les conditions expérimentales.

III.3. Description de la membrane de nanofiltration

Il s'agit de deux modules membranaires spiralés à savoir le module de nanofiltration et celui d'osmose inverse (figure 28). Les membranes utilisées sont de type polyamide à couches minces, Le tableau 8 résume les caractéristiques physico-chimiques et les conditions d'utilisation de membranes utilisées.

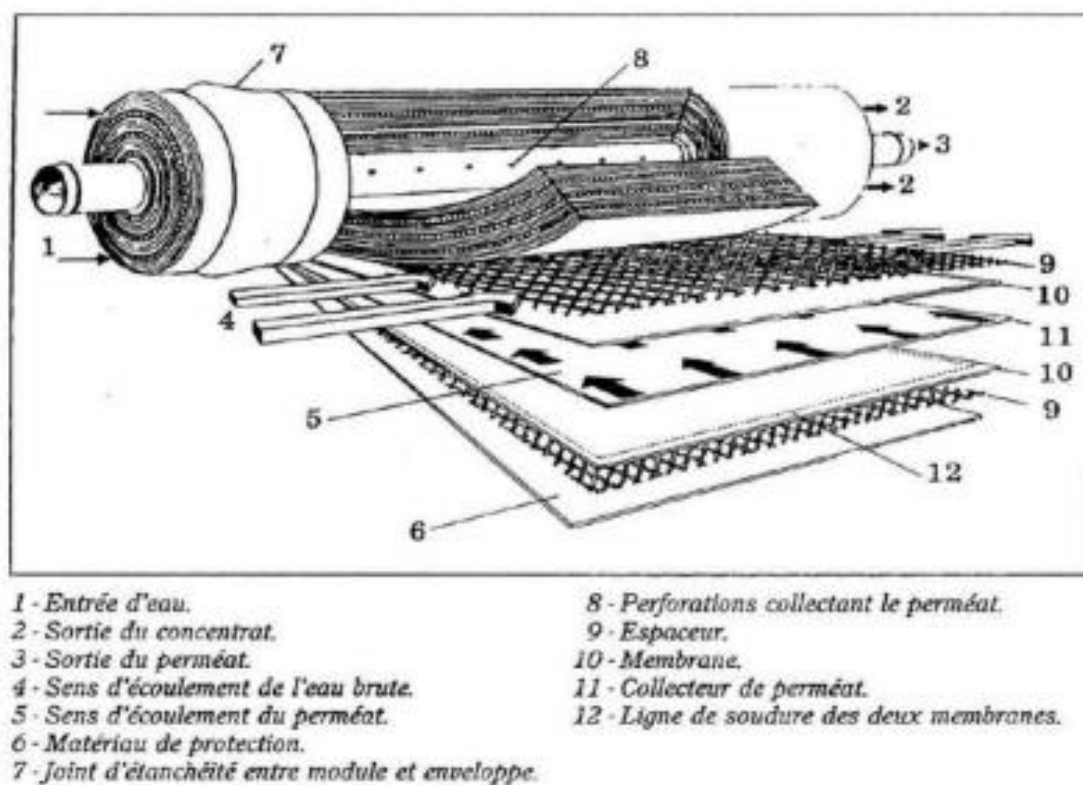


Figure 28. Description du module membranaire utilisé

Tableau 8 : Performances et conditions d'utilisation des membranes

	Osmose Inverse XLE-2540	Nanofiltration NF270-2540
Caractéristiques physiques		
Longueur (mm)	1016	1016
Diamètre (mm)	61	61
Poids (kg)	1,8	1,8
Limites de fonctionnement		
Pression maximale d'utilisation	41 bars	41 bars
Température maximale d'utilisation	45 °C	45 °C
Tolérance au chlore libre	< 0,1 ppm	< 0,1 ppm
Turbidité maximale à l'entrée	1 NTU	
Plage de pH admissible	2 – 11	2- 11
Débit maximal d'alimentation	1,4 m ³ /h	1,4 m ³ /h
Débit de production (± 15%)	133 L/h	396 L/h
Taux moyen de rejet en sel	99 %	> 97 %
Conditions standard d'utilisation à 25°C, pH=8		
Concentration à l'alimentation NaCl (MgSO ₄)	500 ppm	2000 ppm
Pression d'alimentation	6,9 bar	4,8 bar
Taux de récupération	15 %	15 %

IV. Réalisation des expériences de nanofiltration

Des expériences de nanofiltration ont été réalisées sur des solutions aqueuses synthétiques équimolaires de zinc(II) de cuivre(II) et de cadmium(II) nitrates en présence du sel des sulfates de sodium, à partir des volumes de 40 litres dans des milieux acide et neutre. Les concentrations des mélanges d'ions métalliques sont prises dans un domaine de 100 ppm à 300 ppm tandis que les quantités du sel ajoutées varient de 2 à 18 g/40L. Ces solutions ont été préparées avec l'eau nanofiltrée ($\text{pH} = 5,80$ et $T = 23,5^\circ\text{C}$) dont la conductivité est de l'ordre de $358\mu\text{S}/\text{cm}$. Toutes les expériences ont été réalisées en mode continu (recyclage complet), avec un retour total des résidus et du perméat à bac d'alimentation pour maintenir une concentration constante dans la solution de traitement (bac d'alimentation). Après un temps de fonctionnement, Les échantillons de perméat et de rétentat sont prélevés pour mesurer le pH et la conductivité, et les échantillons de perméat prélevés auparavant sont analysés par SAA.

Dans les expériences de l'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau pure, la pression transmembranaire est variée de 1 à 13 bars. Alors que les autres conditions opératoires ont été maintenues constantes. Dans cette expérience, on a suivi l'évolution de débit du perméat ainsi que la conductivité pour chaque valeur de pression.

Après chaque manipulation, la membrane est rincée à l'eau de robinet pendant 10 à 15 minutes pour s'assurer que la solution ne restera pas dans les tuyauteries, puis nettoyer avec de l'acide nitrique HNO_3 dilué pendant 20 minutes. Cette membrane est rincée avec de l'eau distillée pendant environ 15 minutes. Le débit d'eau est vérifié avant chaque nouvelle expérience et mesuré pour s'assurer que la perméabilité et les propriétés de la membrane sont maintenues tout au long de la période de manipulation. Notons que pour réaliser l'expérience, il faut savoir manipuler le pilote, pour cela certaines les instructions et étapes décrites précédemment s'avèrent nécessaires.

V. Dosage par spectrophotomètre d'adsorption atomique

Le principe de base de la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est d'atomiser un échantillon liquide en utilisant la flamme ou le four graphite à une haute température. La flamme est dirigée vers une source de lumière fournie par une lampe appropriée qui émet les longueurs d'onde requises pour l'élément en question. Les ions excités présents dans la flamme absorbent du rayonnement dont les longueurs correspondent à l'élément de dosage lorsqu'ils le traversent. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique. L'absorption est directement proportionnelle à la concentration de

Partie expérimentale

l'élément. Lorsque les atomes d'un élément sont désactivés, il revient à son état fondamental avec l'émission d'une fréquence de lumière bien définie (ν) et unique. Le même élément dispersé dans la flamme a la capacité d'absorber tous les rayonnements de fréquence similaire (ν). En conséquence, le rayonnement entrant est absorbé proportionnellement à la concentration de l'élément en question. La limite de détection en mode flamme est de l'ordre de ppm ou ppb (four graphite). La sensibilité des doses en mode inflammable est limitée par les réactions secondaires (évaporation) et le court laps de temps épuisé dans la flamme. Il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation afin d'améliorer la sensibilité à la dose.

V.1 Schéma de l'appareillage

Un dispositif expérimental simple d'absorption atomique inflammable (figure 29) se compose d'une source (1) (une lampe en feu), d'un brûleur et d'un nébuliseur (2), d'un monochromateur (3) et d'un détecteur (4) tous reliés à un amplificateur et à un dispositif d'acquisition.

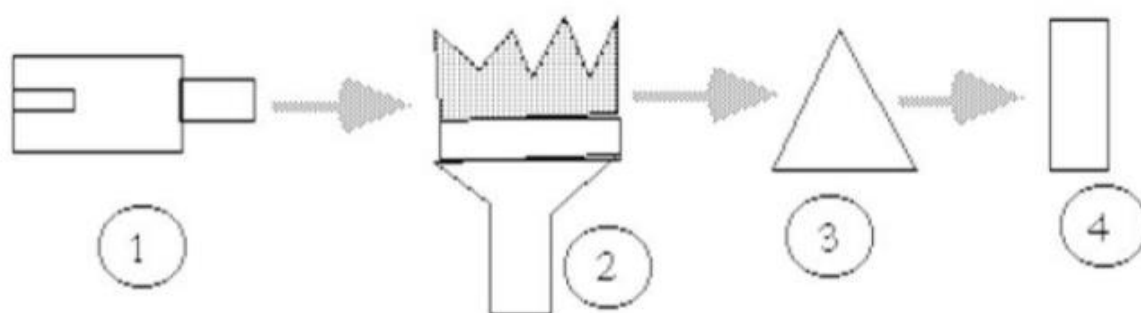


Figure 29. Schéma simplifié d'un spectrophotomètre d'absorption atomique

V.2. Conditions de dosage par spectrophotomètre d'absorption atomique

Afin de doser les différents métaux (zinc, cuivre, cadmium) par SAA, une gamme d'étalons à différentes concentrations a été préparée. Le dosage des métaux par la SAA est réalisé à des longueurs d'onde et des différentes linéarités et plusieurs conditions (tableau 9).

Partie expérimentale

Tableau 9. Les différentes conditions pour les analyses de SAA

Métaux	Longueur d'onde (nm)	Largeur de fente (nm)	Bruit relatif	Caractéristique de concentration (mg/L)	Contrôle de sensibilité (mg/L)	Linéarité (mg/L)
Cu	324,75	0,7	1	0,077	4	5
Zn	213,86	0,7	1	0,018	1	1
Cd	228,80	0,7	1	0,028	1,5	2

Résultats & Discussions

Résultats & Discussions

I. Etude de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau distillée

Cette étude est fondamentale afin de relever les performances de la membrane de nanofiltration utilisée dans le procédé de séparation des ions métalliques. La perméabilité hydraulique de la membrane (L_p) à l'eau a été estimée en utilisant l'équation de Darcy, donnée par la formule (5).

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \pi) \quad (5)$$

Puisqu'on travaille avec des solutions diluées, $\sigma \Delta \pi$ peut être négligée. La figure 30 représente la variation du flux de perméat pour différentes pressions allant jusqu'à 13 bars. Les résultats montrent que, quelle que soit la solution envisagée, le flux de solvant augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la pression dont il suit la loi de **Darcy** modifiée (équation 6).

$$J_v = L_p \Delta P \quad (6)$$

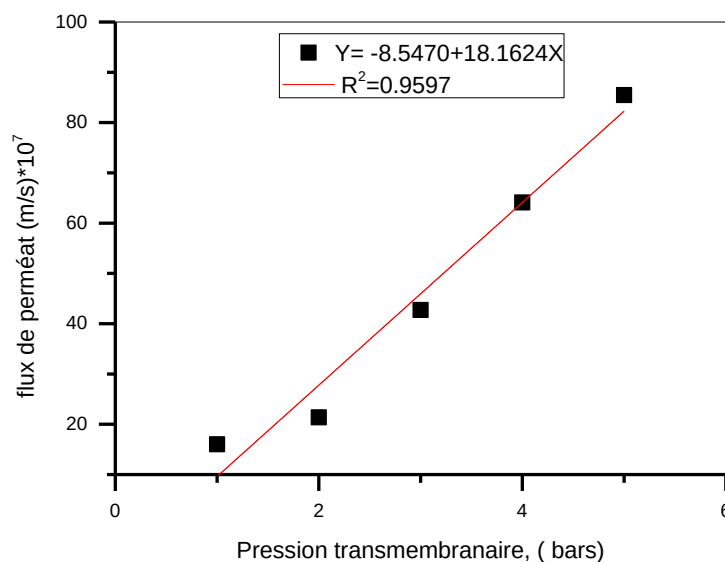


Figure 30. Influence de la pression transmembranaire sur le flux volumique d'eau distillée.

Pour l'étude de la perméabilité de la membrane aux différentes solutions métalliques, nous avons suivi évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire dans les deux situations (milieux acide et neutre). Les résultats sont donnés par les figures 31 et 32. On note que pour le calcul de la perméabilité hydraulique de la membrane, on a considéré les valeurs qui se trouvent en dessus des flux limites.

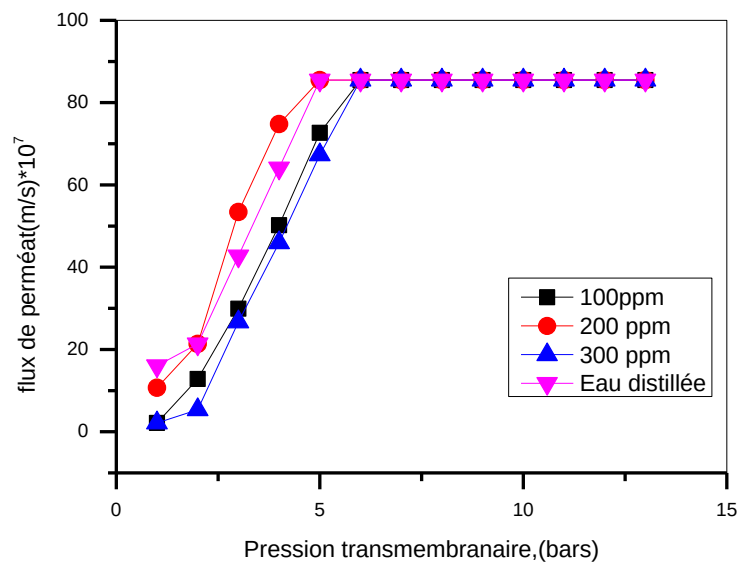


Figure 31. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, pH=5,60

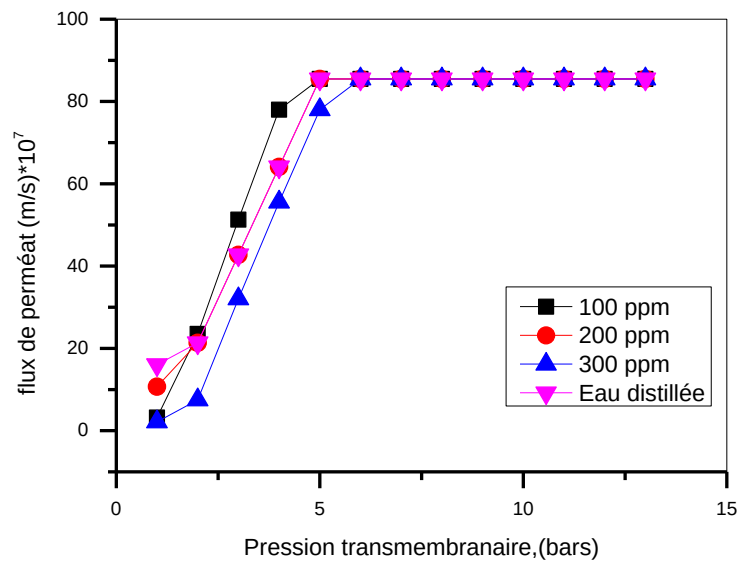


Figure 32. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, pH=2,35

Les perméabilités hydrauliques de la membrane pour les trois solutions et pour l'eau distillée sont données par les figures (33) et (34) et par le tableau 10.

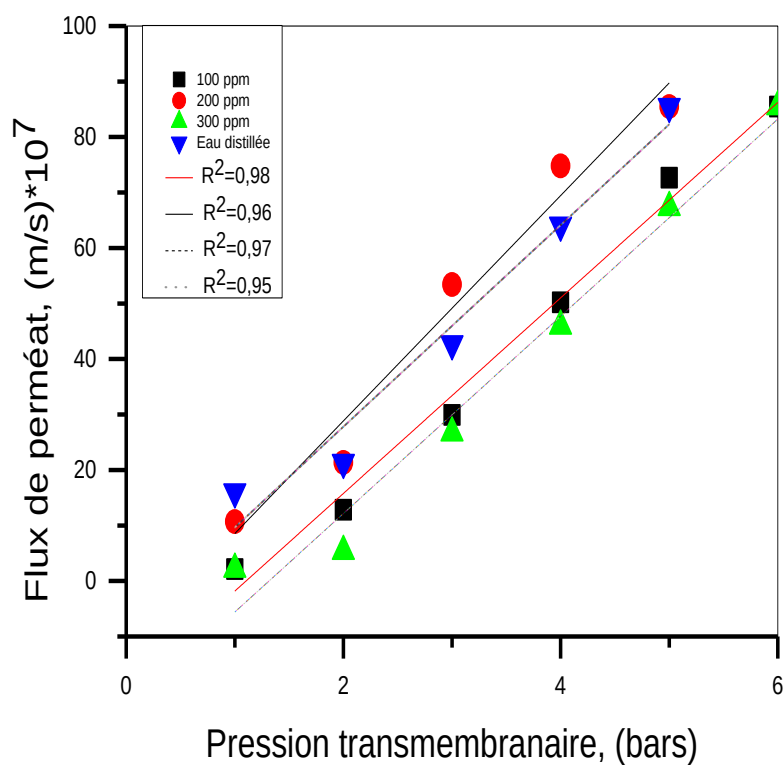


Figure 33. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, pH=5,60

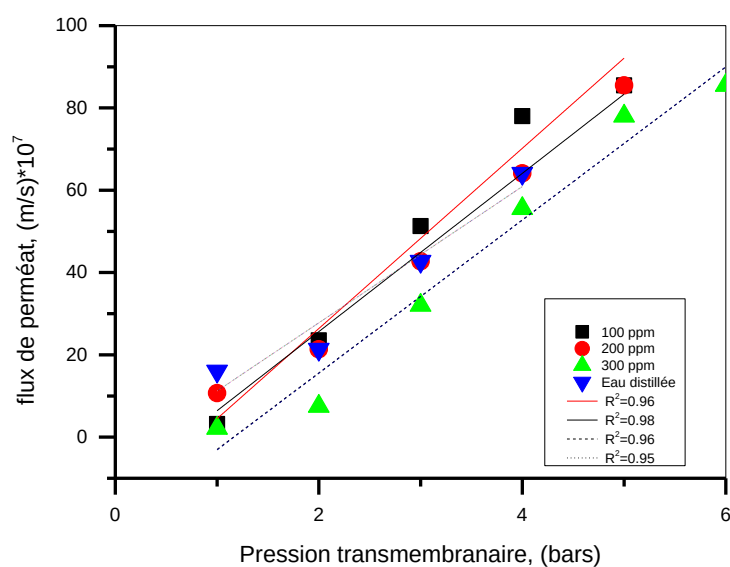


Figure 34. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire, pH=2,35

Résultats & Discussions

Alors les perméabilités hydrauliques moyennes de la membrane pour les solutions métalliques dans les cas du milieu neutre et acide sont respectivement 18,56 et 19,90 m/s*bar où la perméabilité hydraulique à l'eau distillée est de 18,16 m/s* bar .

Au vu des résultats, on constate que les perméabilités hydrauliques de la membrane aux différentes solutions métallique et à l'eau distillée sont pratiquement les mêmes. Ceci montrera que la membrane a gardé ses performances de nanofiltration.

Tableau 10: Les perméabilités hydrauliques de la membrane pour les trois solutions et pour l'eau distillée

Perméabilités	100 ppm	200 ppm	300 ppm	Eau distillée
PHi	17,61	20,30	17,76	18,16
PHa	21,90	19,23	18,62	18,16

II- Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Box Behnken

II.1. Introduction

Le choix des facteurs clés qui évaluent le procédé de rétention des ions de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) par la technique de nanofiltration, est en fonction de l'optimisation des paramètres opératoires. La littérature a montré que de nombreux facteurs peuvent influencer la rétention des ions métalliques par la technique de nanofiltration [43 ; 44]. Les trois paramètres importants à savoir la concentration de la solution métallique, la pression transmembranaire et la concentration du sel sont considérés dans l'étude de la modélisation du procédé de nanofiltration par les plans de **Box-Behnken** et **Taguchi**

II.2. Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Box-Behnken

Pour la rétention des ions de Cu(II), Zn(II) et Cd(II) à partir de leur mélange équimolaire par la technique de nanofiltration, les paramètres opératoires précités précédemment sont choisis comme variables indépendantes et désignées respectivement comme A, B et C. Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le tableau 11.

Résultats & Discussions

Tableau 11: Facteurs et leurs niveaux correspondants

Facteurs	Symbole	Niveaux		
		-1	0	+1
$[M^{Z+}]$, ppm	A	100	200	300
Pression transmembranaire, bars	B	2	5	8
Concentration du sel (g/40 L),	C	2	10	18

Les résultats de la rétention des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II) suivant la matrice expérimentale de **Box-Behnken** sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12: Matrice expérimentale de **Box-Behnken**

N° d'essais	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Rétentions, R (%)		
				Cu	Zn	Cd
1	1	0	-1	89,21	73,11	93,45
2	1	-1	0	33,43	00,00	57,09
3	1	1	0	94,75	81,74	96,01
4	1	0	1	93,58	72,01	92,47
5	0	-1	-1	53,58	88,29	83,28
6	0	1	-1	83,51	95,34	90,31
7*	0	0	0	81,78	93,90	92,56
8*	0	0	0	83,83	96,61	95,01
9*	0	0	0	83,77	96,16	95,26
10	0	-1	1	82,79	88,37	43,64
11	0	1	1	88,71	97,22	97,15
12	-1	0	-1	69,76	95,54	91,36
13	-1	-1	0	74,42	86,41	71,95
14	-1	1	0	91,19	96,51	93,23
15	-1	0	1	85,48	96,92	96,29

*Trois points au centre du modèle

Résultats & Discussions

II.2.1. Calcul et traitement

L'analyse statistique est réalisée pour estimer la fonction de réponse (rétention de nanofiltration) qui peut être prévue par le modèle quadratique (polynôme de Taylor), et qui est donnée par l'équation 6.

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i=1}^n a_i \cdot X_i^2 + \dots + \Delta + \varepsilon \quad (6)$$

Avec : Δ : erreur due au manque d'ajustement (modèle)

ε : erreur due à l'expérimentateur

Le traitement des résultats expérimentaux est fait par l'analyse de la variance ANOVA. Elle évalue le modèle et ses paramètres ainsi que la détermination des influences individuelles et interactives des facteurs sur le rétention des ions Cu(II), Zn(II) et Cd(II), et ce, en déterminant les coefficients de l'équation 6. La signification statistique a été vérifiée par les tests de **Fisher et Student**. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de probabilité (P-value) avec un niveau de confiance de 95% et un risque de 5%. Finalement, des tracés des surfaces de réponse sont faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour une rétention maximal des ions métalliques entrepris.

II.2.2. Analyse statistique

Nos résultats expérimentaux de nanofiltration des ions métalliques ont été testés préliminairement par le modèle de **Box-behnken** en utilisant le logiciel Design expert 7 (version d'essai) pour voir la compatibilité de nos résultats avec la matrice utilisée de **Box-Behnken**. Les résultats d'analyse préliminaire suivant le modèle quadratique sont donnés dans le tableau 13.

Tableau 13. Résultats d'analyse suivant le modèle quadratique (Design Expert)

Corrélation	R ²	R ² ajusté	R ² prévu
Cu	0,7931	0,4205	-2,3005
Zn	0,8725	0,6430	-10,3320
Cd	0,9477	0,8537	0,1810

Résultats & Discussions

On remarque d'après le tableau précédent (tableau 13) que les résultats d'analyse statistique de la rétention des ions de cadmium sont plus en moins compatible avec la matrice expérimentale de **Box-Behnken** en utilisant le modèle quadratique. Pour cela on passera au raffinement statistique afin améliorer d'avantage le modèle, déterminer les coefficients et prévoir les rétentions maximales.

II.2.3. Analyse statistique de la rétention des ions de cadmium

II.2.3.1. Analyse de la variance

Les variables de procédé de nanofiltration des ions du Cd(II) sont examinés par la méthode des surfaces de réponse (MSR) en accord avec la matrice L4 de **Box-Behnken**. Les expériences ont été vérifiées à l'aide de l'analyse de la variance (ANOVA) dont un modèle quadratique modifiée a été proposé.

Analyse de la variance est un outil statistique utilisé pour interpréter les données expérimentales. Elle donne la performance optimale des facteurs du processus en se basant sur la détermination de différences significatives entre eux. La signification a été évaluée en calculant le F-value (rapport de variance) [45-50]. Les résultats d'ANOVA pour le modèle cubique réduit sont donnés par le tableau 14.

L'ANOVA du modèle cubique réduit (tableau 14) a montré un faible coefficient de variation (2,46%). R^2 et $R^2_{ajusté}$ sont proches de 0,99 (différence de 1,25%). La F-value du modèle 79,62 implique que le modèle est significatif. Il y a seulement 0,04% de chance qu'une "F-value du modèle" de cette taille puisse se produire en raison du bruit. Dans ce cas : B, C, AB, BC, B^2 , A^2C sont des termes modèles significatifs. Le R^2 prévu ; 0,8471 est en accord raisonnable avec le $R^2_{ajusté}$ 0,9825 (différence de 0,1379 < 0,2).

En outre, la valeur de précision adéquate 29,97 indique un signal adéquat, meilleur que celui du modèle quadratique (10,70), qui peut être utilisé pour naviguer dans l'espace de conception.

À partir de ces résultats, un modèle cubique réduit s'est révélé intéressant pour l'étude statistique de la nanofiltration du Cd(II). Les coefficients d'estimation de l'équation de régression sont donnés dans le tableau 14 et la relation semi-empirique finale en termes de facteurs codés a été donnée par l'équation 8.

Tableau 14. ANOVA pour un modèle cubique réduit.

SOURCE	SOMME DES CARRES	DL	MOYENNE DES CARRES	"F-value"	"P-value", "Prob>F"
MODELE	3554,35	10	355,44	79,62	0,0004 ^a
A-A	23,84	1	23,84	5,34	0,0820
B-B	1822,27	1	1822,27	408,20	<0,0001 ^a
C-C	268,96	1	268,96	60,25	0,0015 ^a
AB	77,79	1	77,79	17,43	0,0140 ^a
AC	8,73	1	8,73	1,96	0,2345
BC	540,10	1	540,10	120,99	0,0004 ^a
A ²	7,616E-003	1	7,616E-003	1,706E-003	0,9690
B ²	803,53	1	803,53	180,00	0,0002 ^a
C ²	3,19	1	3,19	0,71	0,4455
A ² C	168,82	1	168,82	37,82	0,0035 ^a
Residual	17,86	4	4,46		
Lack of fit	4,45	2	6,70	3,01	0,2493
Pure Error	13,40	2	2,23		
Cor Total	3572,21	14			

DS=2,11; Moyenne (centre)=85,94 ; CV =2,46 % ; R²=0,995; R²ajusté=0,9825;

R² prevu =0,8471 ; Précision adéquate =29,971; ^a: variable significative

Avec : DS : Déviation **de Student**

VC : Variation du coefficient

R : Coefficient de régression

Lack of Fit (Δ) : erreur due au modèle (manque d'ajustement)

Pure Error (ε) : erreur due à l'expérimentateur

F-value : valeur de **Fisher**

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

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

DL : Degré de liberté

Après l'analyse de la variance, le modèle est corrigé comme suit :

$$R = 94,28 + 15,09 B - 8,20 C + 4,41 AB + 11,62 BC - 14,75 B^2 + 9,19 A^2 C \quad (8)$$

D'après le modèle corrigé, on constate que l'effet individuel du facteur B (pression) est plus important que celui du facteur C (quantité ajoutée du sel). Par contre, il faut aller vers les

Résultats & Discussions

baisses valeurs du sel pour augmenter d'avantage la rétention des ions de cadmium. Alors le facteur A (la concentration du mélange métallique) n'a pas d'effet sur la rétention de Cd(II). L'effet quadratique de la pression (facteur B) est plus prononcé.

Concernant l'interaction binaire entre la concentration des ions métalliques (facteur A) et la pression transmembranaire (facteur B) est moins importante que celle entre la pression et la quantité du sel (interaction BC).

Les rétentions des ions de Cd(II) prédites sont tracées par rapport aux valeurs expérimentales. Le résultat est donné par la figure 35.

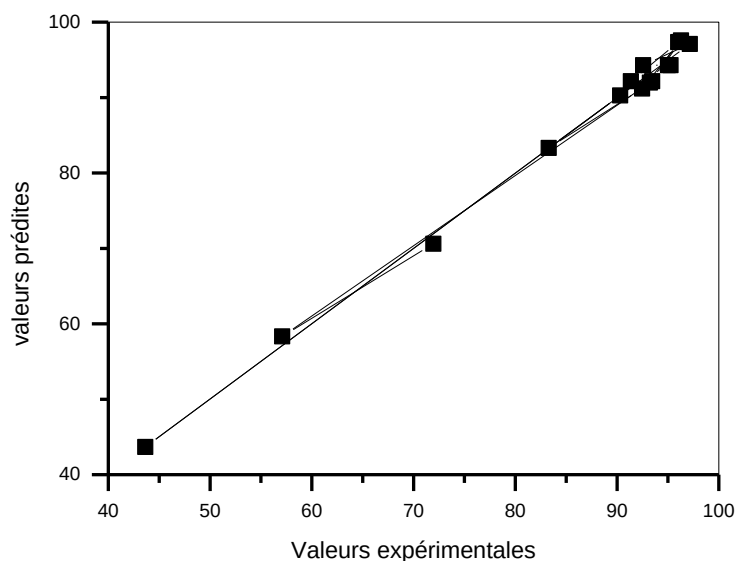


Figure 35. Rétention des ions de Cd(II), valeurs prévues et expérimentales

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs des réponses réelles par rapport aux celles prédites par le modèle cubique réduit (figure 35), doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de quarante-cinq degrés. ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question. On trouve une ligne de 45° ce qui montre la compatibilité du modèle cubique réduit avec nos résultats expérimentaux.

II.2.3.2. Optimisation graphique de la rétention

Les conditions optimales de nanofiltration des ions de Cd(II) peuvent être obtenues graphiquement en utilisant les courbes de surface, des interactions entre les différents facteurs, obtenues du logiciel.

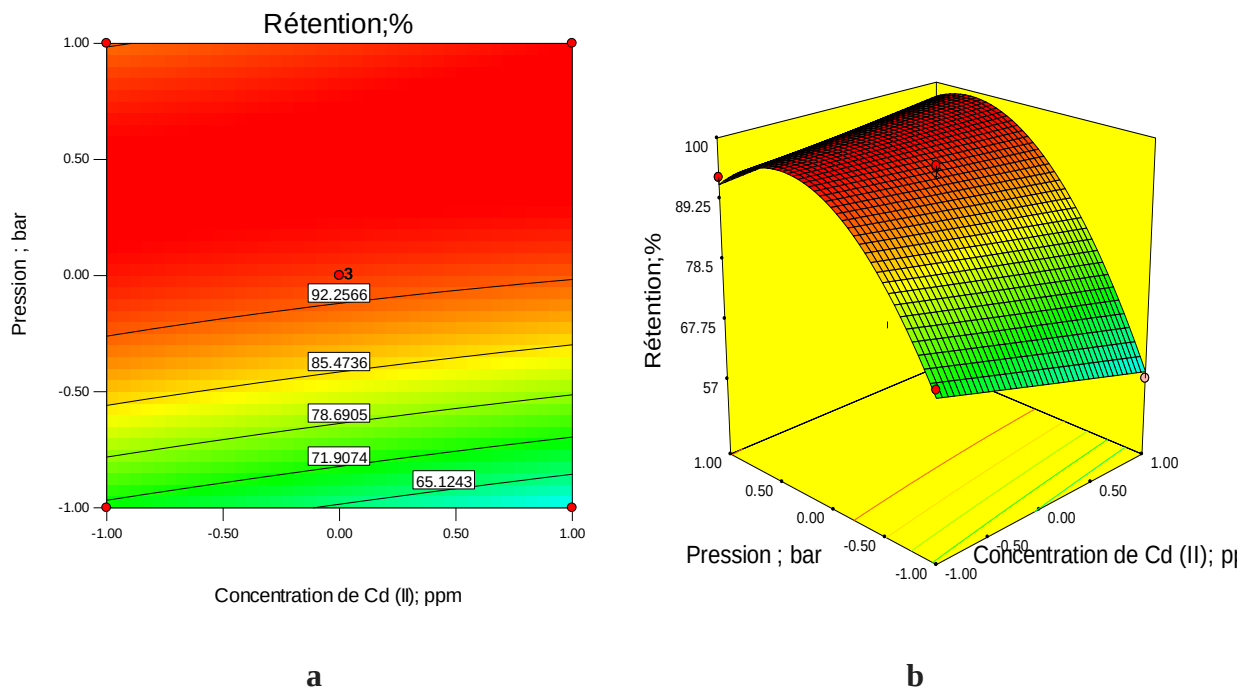


Figure 36. Graphiques de l'interaction entre la concentration des ions métalliques et la pression transmembranaire 2D (a) et 3D (b),

Au vue de la figure 36 qui représente l'interaction entre la concentration des ions métalliques (facteur A) et la pression transmembranaire (facteur B), on constate que la forme du contour est plus en moins parabolique (figure 36b), donc on peut prévoir l'optimal de la rétention des ions de Cd(II).

D'après la figure 36a, on remarque que la meilleure rétention du Cd(II) est prévue à 92,25% lorsque la concentration des ions de Cd(II) varie de 100ppm (-1) à 300 ppm (1) et la pression transmembranaire 6,5 bars (-0,5) à 8 bars (1).

De même, de la figure 37 qui représente l'interaction entre la quantité du sel ajoutée (facteur C) et pression transmembranaire (facteur B), on remarque que forme du contour est plus en moins parabolique (figure 37b), donc on peut prévoir l'optimal de la rétention des ions de Cd(II). En effet, de la figure 37a, on conclue que la meilleure rétention du Cd(II) est prévue à 92,06% lorsque la pression transmembranaire varie de 6,5 bar (-0,5) à 8bar (1) et la quantité du sel ajoutée de 2g /40L (-1) à 18g/40L (1)

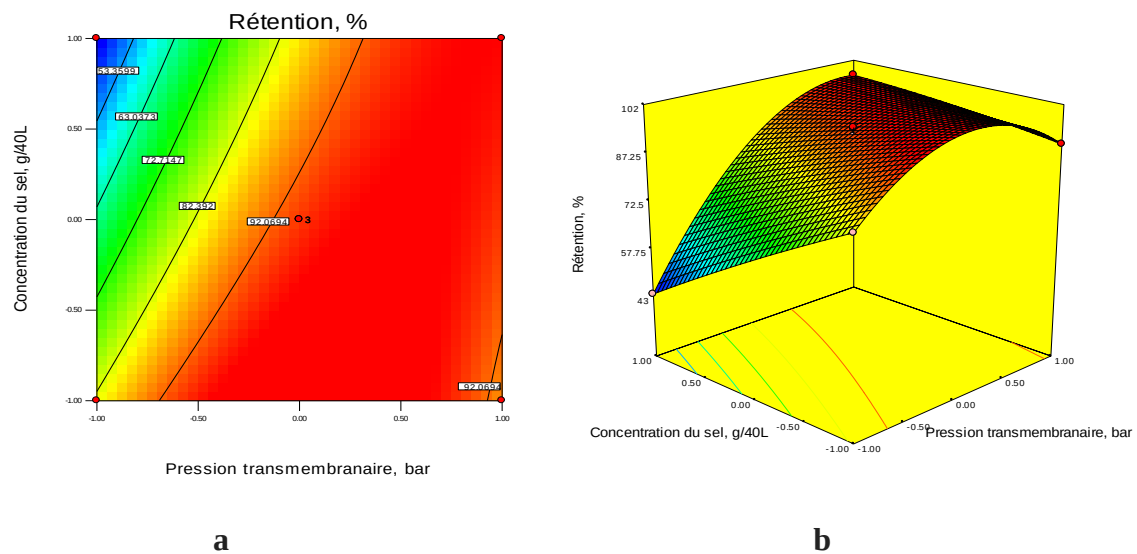


Figure 37. Graphiques de l'interaction entre la pression transmembranaire et la quantité ajoutée du sel de sulfate de sodium 2D (a) et 3D (b).

En comparant les deux situations, on constate que l'effet de l'interaction entre la concentration des ions métalliques et la pression transmembranaire ; AB (92,25% est pratiquement similaire à celui de l'interaction entre la pression transmembranaire et la quantité du sel ajoutée ; BC (92,06).

II.2.3.3. Optimisation numérique

Le tableau 15 donne les résultats de l'optimisation numérique du modèle cubique réduit en utilisant le logiciel Design Expert. En effet, la meilleure rétention de 99.88% est obtenue à une désirabilité 100% sous les conditions opératoires optimales, données dans le tableau 15 en valeurs codées et réelles. Notons que le logiciel prendra la meilleure rétention sur dix rétentions sélectionnées entre 100 combinaisons.

Tableau 15. Optimisation numérique du modèle cubique réduit

No	Paramètre	Solution (valeur codée)	Solution (valeur réelle)	Désirabilité
1	Concentration des ions métallique	0,85	285 ppm	1
	Pression transmembranaire	0,49	6,47 bars	
	Quantité du sel ajoutée	0,58	14,64 g/40L	
	Rétention de cadmium	99,88%	99,88%	

Résultats & Discussions

D'après l'optimisation numérique en utilisant le logiciel plusieurs combinaisons entre les paramètres entrepris par la modélisation de **Box-Behnken**, peuvent prévoir des rétentions maximales de cadmium avec des desirabilités de 100%. Du tableau 15, la plus importante rétention prévue (99,88%) est atteinte lorsque la concentration du Cd(II) est de 285 ppm à une pression de 6 bars et en présence de 14,64g/40L de sel de Sulfate de sodium.

En comparant les résultats de la modélisation par les plans de **Box-Behnken** et ceux de l'expérimental, on constate que la rétention prévue (99,88%) est supérieure à celles obtenues expérimentalement : 92,50% ; 96,18 % et 96,93% aux conditions opératoires optimales, données par le tableau 16.

Tableau 16. Conditions optimales de la rétention de Cd(II) par la nanofiltration [45]

R, %	C, ppm	P, bar	Sel, g/40L
92,50	100	7	2
96,18	300	7	10
96,93	100	7	18

En conclusion, le modèle cubique réduit de **Box-Behnken** en utilisant la méthodologie des surfaces de réponse a bien décrit nos résultats expérimentaux de la nanofiltration du Cd(II) au vue des résultats statistiques obtenus (ANOVA) et la concordance entre la rétention maximale prévue par le modèle en question et celles obtenues expérimentalement (erreur max : 7,97-3,04%).

II.3. Modélisation de la rétention des ions métalliques par les plans de Taguchi

II.3.1. Calcul statistique

Les trois facteurs expérimentaux et leurs niveaux (voir tableau 11) ont été pris en compte dans l'optimisation statistique de la nanofiltration du Cd(II) en utilisant les plans de **Taguchi** avec une matrice orthogonale $L_4(2^2)$. Les expériences requises par la matrice L_4 de **Taguchi** sont donné par le tableau 7.

II.3.1.1. Le rapport signal/bruit (S/N)

Dans la méthodologie de **Taguchi**, la conception des paramètres et la détermination des valeurs souhaitables (signal) et indésirables (bruit) sont examinés pour la caractérisation des mesures de sortie (réponses). Le terme «signal» détermine l'étendue des facteurs de bruit sur la sortie (révélera la sensibilité de la réponse aux facteurs de bruit). Le rapport signal sur bruit (S/N) mesure les performances du processus en étudiant les écarts des mesures de la rétention

Résultats & Discussions

par rapport aux valeurs souhaitées. Il fournit une optimisation robuste des facteurs expérimentaux en minimisant les déviations dans les réponses [46-49]. Il existe trois types de rapport (S/N) utilisés pour quantifier la qualité du processus: le nominal est le meilleur (nominal-the-better), le minimum est le meilleur (smaller-the-better) et le maximum est le meilleur (larger-the-better). Généralement, dans le processus d'ingénierie de la récupération des ions métalliques, le maximum (larger-the-better), est le mieux considéré selon l'équation 9 [45, 49]. Les résultats sont donnés dans le tableau 17.

$$\frac{s}{N} = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{E_i^2} \right) \quad (9)$$

Avec:

n: Nombre de répétitions de chaque expérience

E_i: rétention du Cd(II) pour i^{ème} expérience

Tableau 17. Facteurs et signaux respectifs aux bruits par rapport à la matrice L4 de **Taguchi** en fonction des rétentions moyennes ($\bar{E}$)

Facteurs			E1	E2	E3	$\bar{E}$	S/N
A	B	C					
1	1	1	94,58	92,76	78,56	88,63	38,87
1	2	2	97,02	92,03	94,45	94,50	39,50
2	1	2	91,51	94,89	93,23	93,21	39,39
2	2	1	91,73	95,34	94,75	93,94	39,45

II.3.1.2. Analyse de la moyenne (ANOM)

ANOM est utilisé pour déterminer les niveaux de différents facteurs en donnant la rétention optimale de Cd(II) (c'est-à-dire les niveaux ayant entraîné le plus petit écart observé dans rétention par rapport à la cible souhaitée). Dans la méthodologie de **Taguchi**, l'objectif est d'identifier les niveaux de facteurs afin de minimiser la sensibilité du processus aux variations des facteurs de bruit (c'est-à-dire les facteurs qui ne vont pas être contrôlés à l'échelle industrielle).

Par conséquent, la sortie du processus peut être maximisée en sélectionnant les valeurs appropriées des facteurs contrôlables. Ceci sera effectué par l'ANOM des rapports signal sur

Résultats & Discussions

bruit et les rétentions moyennes. L'ANOM des rapports signal sur bruit et les rétentions moyennes sont donnés par les équations 10 et 11, respectivement [49]. Les résultats sont donnés dans les tableaux 16 et 17.

$$(M)_{niveau=K}^{Facteur=F} = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{niveau=K}^{Facteur=F} \right]_j \quad (10)$$

Avec :

$(M)_{niveau=K}^{Facteur=F}$: Représente la moyenne des rapports S/N avec le facteur F au k^{ème} niveau
 $\sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{niveau=K}^{Facteur=F} \right]_j$: valeur du rapport S/N avec le facteur F au k^{ème} niveau dans sa j^{ème} apparition
 n_{FK} : nombre d'apparition d'un facteur F au niveau k^{ème}

$$(\overline{E})_K^F = \frac{1}{n_{FK}} \sum_{j=1}^{n_{FK}} \left[(\overline{E})_{niveau=K}^{Facteur=F} \right]_j \quad (11)$$

Avec :

$(\overline{E})_K^F$: Valeur moyenne de la rétention d'un certain facteur dans le k^{ème} niveau
 $\left[(\overline{E})_{niveau=K}^{Facteur=F} \right]_j$: valeur moyenne de la rétention avec un facteur F au niveau k^{ème} dans sa j^{ème} apparition.

Le tableau 18 représente l'évolution des rapports signal sur bruit en fonction de l'apparence du facteur dans les différents niveaux. De ce tableau, on remarque que la rétention optimale de la nanofiltration des ions de Cd(II), déterminée par l'ANOM, sera obtenue dans les conditions opératoires suivantes : A2/B2/C2 c'est dire lorsque la concentration du mélange métallique est de 300 ppm, pression transmembranaire est de 8 bars et la quantité du sel des sulfates de sodium ajoutée est égale à 18 g/40L, tout en mentionnant que le pH initial de la solution à traiter était égale à 2,35.

Dans ce cas, les rapports signal sur bruit correspondants sont respectivement de 39,42 ; 39,47 et 39,44.

Tableau 18. ANOM des rapports signal et bruit (S/N)

FACTEUR/NIVEAU	$[(\frac{S}{N})^{Facteur=F}_{niveau=K}]_j$		$(M)^{Facteur=F}_{niveau=K}$
	J=1	J=2	
A1	38,87	39,50	39,18
A2	39,39	39,45	39,42
B1	38,87	39,39	39,13
B2	39,50	39,45	39,47
C1	38,87	39,45	39,16
C2	39,50	39,39	39,44

II.3.1.3. Interprétation graphique

En effet, les résultats des rapports signal sur bruit (S/N) et les rétentions moyennes du Cd(II) (tableaux 17 et 18) sont tracés graphiquement dans la figure 38. De cette dernière, on remarque que les segments des rapports S/N et des rétentions moyennes du Cd(II), définies par les niveaux inférieur et supérieur des facteurs A, B et C sont ascendants et ils ont une allure similaire. Ceci a montré que les rétentions du Cd(II) et les signaux correspondants augmentent en augmentant la concentration du cadmium dans le mélange, la pression transmembranaire et la quantité des sulfates de sodium dans la solution, objet de la nanofiltration. Donc, on a peut arriver à 94,22% de rétention à un signal de 39,47. On note que l'augmentation des rapports moyens S/N n'est pas très observable. Ceci nous mènera à conclure que les trois facteurs mis en jeu dans la présente modélisation n'affectent la rétention et agissent de la même manière.

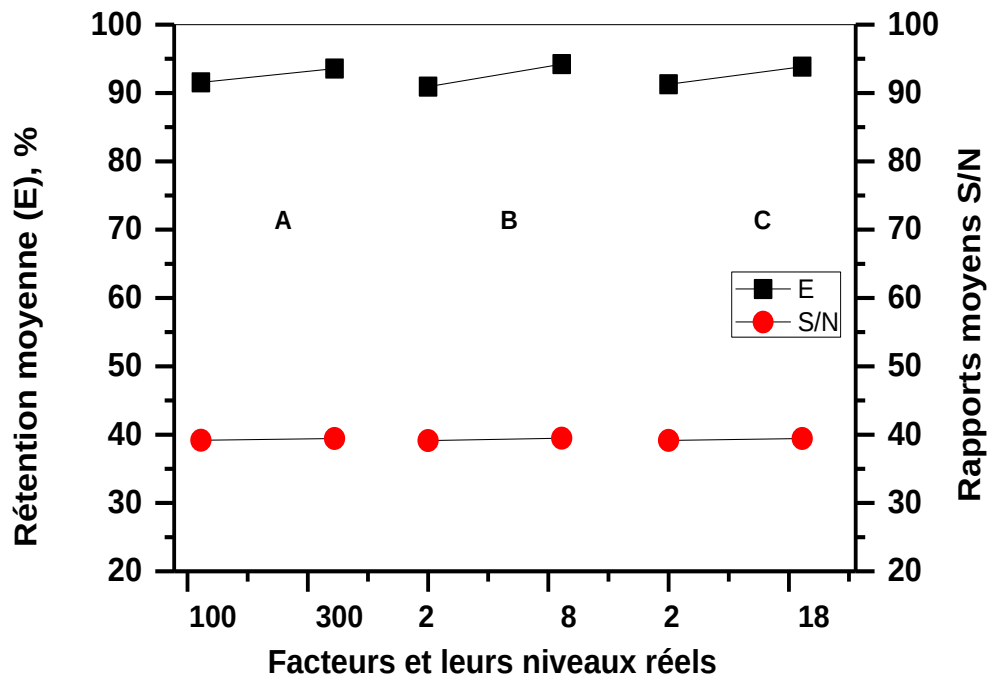


Figure 38. Evolution des rétentions moyennes du Cd(II) et des rapports S/N en fonction des facteurs expérimentaux

II.3.1.4. Analyse de variance (ANOVA)

Dans le contexte du modèle de **Taguchi** L4, l'ANOVA est utilisée pour identifier les principaux facteurs qui influent le résultat du processus d'EPT de Cd(II), car elle peut détecter que le changement du niveau d'un facteur entraîne une modification statistiquement significative de la performance du processus. Dans les plans **Taguchi**, non seulement on s'intéresse à la signification qui est évaluée en calculant le F-value (rapport de variance) mais aussi au pourcentage de contribution de chaque facteur en fonction des paramètres de conception et de l'erreur [46-49].

La somme des carrés du facteur (SSF) (équation 12), la somme totale des carrés (SST) (équation 14), l'erreur de la somme des carrés (SSE) (équation 15), la variance de l'erreur (VER) (équation 16), la moyenne des carrés (MS) (équation 17), le test "F" associé (F-value) de signification (5% du risque) (équation 18) et le pourcentage de contribution de chaque facteur (ρF) (équation 19) sont utilisés dans ANOVA. Les résultats du calcul sont donnés dans le tableau 19.

$$SS_F = \frac{mn}{L} \sum_{K=1}^L (\bar{E}_K^F - \bar{E}_T)^2 \quad (12)$$

L'équation 12 est calculée à partir des équations 11 et 13.

$\bar{E}_T$: Moyenne cumulative de rétention du Cd(II), obtenue par les plans L4 de **Taguchi** (équation 11) et qui est égale 92,57%

$$\bar{E}_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_{ij}) / mn \quad (13)$$

Avec:

L et m : respectivement nombre de niveaux de chaque facteur et nombre d'expériences réalisées à partir de la conception de L4 **Taguchi**,

$$SS_T = \sum_{j=1}^m (\sum_{i=1}^n E_{ij}^2) - mn(\bar{E}_T)^2 \quad (14)$$

$$SS_E = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F \quad (15)$$

$$V_{Er} = SS_T - \sum_{F=A}^D SS_F / m(n-1) \quad (16)$$

$$MS = \frac{SS_F}{DOF} \quad (17)$$

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

$$F\text{-value} = \frac{MS}{V_{Er}} \quad (18)$$

$$\rho_F = \frac{SS_F - (DOF \cdot V_{Er})}{SS_T} * 100 \quad (19)$$

Tableau 19. ANOVA pour la rétention de Cd(II) par la concentration métallique selon la conception de **Taguchi** L4

Facteurs	SS _F	DOF	MS	F-value	ρF(%)
Modèle	62,49	3	20,83	0,91	-
A	11,58	1	11,58	0,50	-4,59
B	31,78	1	31,78	1,39	3,64
C	19,12	1	19,12	0,83	-1,51
Erreur	182,73	2	91,37	—	-
Total	245,21	8	30,65	—	-

Résultats & Discussions

Le tableau 19 présente les résultats préliminaires de l'ANOVA du processus de rétention du Cd(II) par la nanofiltration, sur la base des équations mathématiques précédentes. D'où, F-value du modèle (0,91) implique que le modèle n'est pas significatif et qu'il y a beaucoup chance qu'une F-value du modèle puisse se produire en raison du bruit.

En fait, on a trouvé que la variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit), qui n'est pas incluse dans l'expérience et le pourcentage d'écart, est de 22,84%. Cette dernière n'est pas dans l'intervalle d'erreur admissible par la modélisation (risque de 5%).

De plus, la contribution de tous les facteurs entrepris par la modélisation de **Taguchi** est négligeable donc le présent modèle (L4) n'a pas décrit nos résultats expérimentaux avec justesse et précision et les facteurs mis en jeu ne peuvent être classés dans la classification de **Taguchi** (pas de contribution dans le modèle).

Conclusion

Conclusion

Le présent mémoire porté sur l'étude comparative de la modélisation de la nanofiltration des ions de Cd(II), Zn(II) et Cu(II) par les plans de **Box-behnken** et **Taguchi**, nous a permis de relever les conclusions suivantes :

Une étude préliminaire de la perméabilité hydraulique de la membrane à l'eau distillée s'est avérée nécessaire pour connaître l'évolution du flux de perméat au cours de la nanofiltration et par conséquent la rétention des ions métalliques. Les résultats ont montré que la nanofiltration de Cd(II), Zn(II) et Cu(II) suit la loi de **Darcy**.

Concernant la modélisation, le traitement statistique utilisé pour prévoir la rétention maximale et les conditions opératoires optimales, a montré que :

- Seules les rétentions de Cd(II) qui peuvent être modelées par les plans de **Box-Behnken**, basé sur le modèle quadratique selon le test préliminaire par le logiciel Design Expert ($R^2=0,9477$; R^2 ajusté=0,8537 ; R^2 prévu= 0,1810)

- Le passage au modèle cubique réduit a amélioré nettement les paramètres précédents ($R^2=0,995$; R^2 ajusté=0,9825 ; R^2 prévu= 0,8471). Ceci nous a conduits à déterminer l'équation du modèle en question :

$$R = 94,28 + 15,09 B - 8,20 C + 4,41 AB + 11,62 BC - 14,75 B^2 + 9,19 A^2 C$$

- L'effet individuel du facteur B (pression) est plus important que celui du facteur C (quantité ajoutée du sel). Par contre, il faut aller vers les baisses valeurs du sel pour augmenter d'avantage la rétention de Cd(II)

- Le facteur A (la concentration du mélange métallique) n'a pas d'effet sur la rétention de Cd(II).

- L'interaction binaire entre la concentration des ions métalliques (facteur A) et la pression transmembranaire (facteur B) est moins importante (4,41) que celle entre la pression et la quantité du sel (interaction BC ; 11,62) mais elles sont similaires de point de vue rétentions (AB : 92,25% et BC : 92,06%).

- L'analyse de la variance (ANOVA) du modèle cubique réduit a donné un faible coefficient de variation (2,46%) où R^2 et R^2 ajusté sont proches de 0,99 (différence de 1,25%), et R^2 prévu est en accord raisonnable avec le R^2 ajusté (différence de 0,1379 < 0,2).

- L'optimisation numérique à l'aide du logiciel entreprise sur les 10 meilleures parmi 100 solutions possibles avec une désirabilité de 100%, a montré que la plus importante rétention prévue (99,88%) est atteinte lorsque la concentration du Cd(II) est de 285 ppm à une pression de 6 bars et en présence de 14,64g/40 L de sel de sulfate de sodium. Elle est supérieure à celles trouvées expérimentalement : 92,50% ; 96,18 % et 96,93%

Conclusion

En utilisant le modèle de **Taguchi**, l'analyse des moyennes de rétention (ANOM) a montrée la nanofiltration de Cd(II) est optimale lorsque les facteurs se placent au niveaux : A2/B2/C2 respectivement à 300 ppm à pH= 2,35, 8 bars et 18 g/40 L de NaSO₄

- Les rétentions du Cd(II) et les signaux correspondants augmentent en augmentant la concentration du cadmium dans le mélange, la pression transmembranaire et la quantité des sulfates de sodium dans la solution métallique (R= 94,22% à un signal de 39,47)
- Les résultats préliminaires de l'ANOVA de la rétention du Cd(II), a montré que le modèle utilisé par Taguchi (L4) n'est pas significatif et qu'il y a beaucoup chance que les résultats se produisent en raison du bruit (F-value faible), toutefois la variance d'erreur due aux facteurs incontrôlables (bruit) est de 22,84% > 5% de risque
- Les pourcentages de contribution des facteurs mis en jeu sont négligeables

En comparant les deux modèles utilisés, le modèle cubique réduit de **Box-Behnken** a bien décrit nos résultats expérimentaux de la nanofiltration du Cd(II) en donnant la meilleure rétention prévue avec les conditions opératoires correspondantes contrairement au modèle L4 de **Taguchi** qui n'est compatible avec nos résultats expérimentaux.

- [1] Moulik. S, Parakala. Sridhar. S,(2018) “Tackling challenging industrial separation problems through membrane technology,” in *Membrane Processes*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., pp. 1–35.
- [2] Sekkal. Z (2016), Etude paramétrique de la séparation de Co(III) et Ni(II) par la nanofiltration ; mémoire de master ;université Abou bekr-belkaid- Tlemcen
- [3] Pierre-Yves .P (1996); Identification et modélisation du transfert de matière dans des membranes de nanofiltration ; thèse de doctorat.
- [4] Nechad.A (2009); Elaboration d’une membrane de filtration d’eau à base de polyéthylène basse densité et gypse de Bouzggaia ; mémoire de magister.
- [5] Belkhouche. N et coll (2018); Separation of cobalt and nickel by nanofiltration using a FilmTec membrane; article
- [6] Abuhabib. A. A,Ghasemi. A,Mohammad. A. W,Rahman. R. A, and El-Shafie. A. H, (2013)“Desalination of brackish water using nanofiltration: Performance comparison of different membranes,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 38, no. 11, pp. 2929–2939.
- [7] Mohammad. A, Wahab. R, and Othaman. N,(2004) “Potential use of nanofiltration membranes in treatment of industrial wastewater from Ni-P electroless plating,” *Desalination*, vol. 168, pp. 241–252.
- [8] Danis. P,(2003) Dessalement de l’eau de mer. Ed. Techniques Ingénieur.
- [9] Loeb, S. and Sourirajan, S. (1962) Seawater demineralization by means of a semi permeable membrane. *Advances in Chemistry Series No. 38* (ed. R. Gould), pp. 117-132, Washington D.C.: American Chemical Society
- [10] Cadotte, J.E. and Petersen, R.I. (1981) Thin film reverse osmosis membranes: origin, development, and recent advances. *Synthetic Membranes*, ACS Symposium Series 153, Vol.I Desalination (ed. Turbak, A.F.) pp. 305 -325, Washington, D.C.: American Chemical Society.
- [11] Chabane. M, (2015) thèse de doctorat ; étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membrane .
- [12] Mesli. M (2012); Séparation et pré-concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée (MLE); mémoire de magister.
- [13] Aoufi. B (2020); extraction et purification par nanofiltration et osmose inverse de métaux. Etude de la sélectivité ; thèse de doctorat.
- [14] Sefrou. Z (2020); séparation des ions de lanthane(III) par la technique de point trouble. Optimisation expérimentale et statistique ; thèse de doctorat .

- [15] Chibane. K & Djenna. L (2019); caractérisation physico-chimique et dosage de quelques métaux lourds de certaines sources d'eau de la région de M'Chedallah wilaya de Bouira ; mémoire de fin d'étude.
- [16] Omar. Y (2015); bioaccumulation de quelques métaux lourds (Pb, Zn et Cu) d'origine routière au moyen d'une mousse (*Bryum argenteum* Hedw) dans la ville de Tiaret (Algérie) : classes de pollution et cartographie ; thèse de doctorat .
- [17] Kaci Bara (2017); dépôt de nanoparticules de nickel sur un substrat d'Argent et de silicium ; mémoire de master.
- [18] Salvarredy Aranguren .M.M (2008); contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers ; thèse de doctorat .
- [19] Zorrig. W (2011); recherche et caractérisation de déterminants contrôlant l'accumulation de cadmium chez la laitue « *Lactuca sativa* » ; thèse de doctorat.
- [20] Bouhadiba Chenait. S ; évaluation des concentrations des quatre métaux lourds (Pb, Cd, Cu, Zn) chez Mulet (*Mugilcephalus* Linné 1758) pêché dans les baies d'Oran et de Béni saf ; mémoire de magister
- [21] Jennifer S pero, Blla devito, louis theodore, regulatory Chimecals hand Book, CRC press, 2000, 1036 (ISBN 0824703901)
- [22] M. Lareke (2015), « Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation », Thèse de Doctorat.
- [23] Frédéric. P (2004); étude de l'évolution de la spéciation du zinc dans la phase solide d'un sédiment de curage contaminé, induit par phytostabilisation ; thèse de doctorat.
- [24] LINDER R., Les plans d'expériences un outil indispensable à l'expérimentateur. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2005.
- [25] Boillot. C, (2008), Daily physicochemical, microbiological and ecotoxicological fluctuations of a hospital effluent according to technical and care activities. *Total Environ*, pp. 403,113-12.
- [26] Charfi. O & Lemiti. A (2017); application de la méthode des plans d'expériences pour la détermination de la température lors du contact Pièce-Outil : Cas d'une opération de chariotage ; mémoire de master.
- [27] Jérôme. F (2006); Les plans d'expériences pour le réglage de commandes à base de logique floue ; thèse de doctorat.
- [28] Goupy. Jand Creighton. L, (2000) *Introduction aux plans d'expérience*, Dunod, Paris, p. 304.

- [29] Belghit. C(2009), contribution à la formulation d'un beton autoppalçant à base de matériaux locaux : (*effet du laitier granulé micronisé sur l'ouvrabilité*).
- [30] Boudissa. F. (2011), Influence des radiations micro-onde sur l'extraction de l'huile de grignon d'olive imprégné de margine. Thèse de magister : chimie de l'environnement. Université Mouloud Mammeri.
- [31] Saheb. F & Mahdjoub. O.S(2017) ; modélisation de conception de mélange Pour évaluer l'effet de la nature de sable sur les propriété physico mécanique de béton; mémoire de master .
- [32] Hout. S (2021) ; conception et optimisation d'un système de filtration pour le prétraitement de l'eau de mer ; thèse de doctorat .
- [33] Yahiaoui. I (2015); Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré; thèse de doctorat .
- [34] Rousselle J.J. (2003), Les contours actifs, une méthode de segmentation application à l'imagerie médicale. Thèse de doctorat.
- [35] Omari.L & Mokadem.B.A (2021) ; Optimisation du pH, dose et température paramètres d'adsorption par une modélisation avec le plan de Box-Behnken ; mémoire de master .
- [36] Djemaoune. L & Sadoudi. Z (2016); Caractérisation et traitement par procédé physicochimique des margines ; mémoire de master.
- [37] Hammoydi. A & HadjSeyed. S(2017); Optimisation des critères de la rugosité pare MSR et l'algorithme génétique en tournage à sec de l'acier 42CD4 ; mémoire de master.
- [38] Bouzaouit Boudjeniba, N.(2016), Optimisation de la synthèse enzymatique d'esters de sucres par la méthodologie des plans d'expériences. Thèse de Doctorat.
- [39] Angellier, H.(2005) ; Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications aux composites; Thèse doctorat.
- [40] Bouzaouit Boudjeniba, N. (2012) ; Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques ; mémoire de master
- [41] Kamoun A.; Chaabouni M. M.; Ayedi H.F., Plans d'expériences et traitements de surface (MSR), *Techniques de l'ingénieur*, Doc. M 1429, 1-24.
- [42] Boutoumi. M, S.E (2020); Raffinement statistique de procédé d'extraction de terres rares par les modèles de Taguchi et Box-Behnken ; mémoire de master.
- [43] Jiao. H, Peng. W, Zhao.J ,C, Xu,. Extraction performance of bisphenol A from aqueous solutions by emulsion liquid membrane using response surface methodology. *Desalination* 313(2013)36-43.

- [44] Nosrati. S, Jayakumar. N.S, Hashim. M.A, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. Desalination 266(2011) 286-290.
- [45] Baba Ahmed. S, Kara Mohammed. Z, 2022, Influence des paramètres opératoires sur la nanofiltration d'ions métallique, mémoire de master.
- [46] Kaminari, N.M.S., Schultz,D.R., Ponte, M.J.J.S., Ponte,H.A., Marino,C.E.B., Neto,A.C., (2007)Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method. Chem. Eng. J., 126(2–3): p. 139-146.
- [47] Park, S.H.(1996), Robust design and analysis for quality engineering, chapman& hall, London.
- [48] Roy, R.K.,(1990) A primer on the Taguchi method, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [49] Ahmadkhaniha, D., Sohi, M.H., Zarei-Hanzaki, A., Bayazid,S.M., Saba, M.(2015), Taguchi optimization of process parameters in friction stir processing of pure Mg. J. Magnesium Alloys, 3: p. 168-17
- [50] Pundir, R., Chary, G.H.V.C., Dastidar, M.G. (2016), Application of Taguchi method for optimizing the process parameters for the removal of copper and nickel by growing *Aspergillus* sp. Water Resour.