République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Yahia Farés de Médéa

Faculté de technologie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master II En Gémie des procédés et Environnement

Option : Génie des procédés et environnement

Thème

Modélisation de la synthèse enzymatique d'un tensioactif non ionique de type sucroester par la lipase de Rincinus communis

Présenté par :

Badaoui Yasmina

Proposé et Dirigé par :

Mme SEFHA FARIDA

Mme HASNAOUI HANAA

Année Universitaire : 2020/2021

Remerciement

D’abord et avant tout, je remercie ‘Allah’ de m’avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je remercie vivement Madame **Sefha Farida** d’avoir accepté de me diriger tout au long de ce travail, qu’elle trouve ici le témoignage de toute ma gratitude. Elle a su me guider tout au long de ce parcours et a toujours été là pour me soutenir et me conseiller aux cours l’élaboration de cette thèse.

Je remercie Madame **Hasnaoui Hanaa** pour la qualité de son encadrement exceptionnel, pour sa patience, sa rigueur et sa disponibilité durant la préparation de cette mémoire.

Je tiens remercie aux Membres de jury pour avoir sacrifié de leur temps et accepter d’examiner cette mémoire.

Je remercie tous les personnes qui ont bien voulu contribué de prés ou de loin.

Je remercie 0mes chers parents de leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je fais.

Je remercie du fond du cœur mes formidables collègues et amis qui ont toujours été la pour me soutenir et avec eux j’ai passée des années inoubliables.

Dédicace

A ma mère qui ma porté Neuf mois, qui a veillée toute la nuit et qui a été pour moi une lumière qui me guide vers mon chemin.

A mon père qui a été mon soutien pour atteindre ce niveau.

A mes sœurs et mon frère.

A ma grand-mère et mon grand père.

A toute ma famille.

A tous mes amis et surtout mes amis de GPE.

A mes professeurs qui m'ont apporté l'affection et soutien lors de la réalisation de ce travail.

Yasmine

ملخص

يتعلق هذا العمل بنمذجة التخليق الأنزيمي لمادة الفاعل بالسطح غير الأيونية من نوع إستر السكر بطريقة الشبكات العصبية الاصطناعية. من أجل تطوير نماذج للارتباط والتنبؤ بالإنتاجية، قمنا بتطبيق النمذجة العصبية على البيانات التجريبية المقابلة للعوامل التي تؤثر على التركيب الأنزيمي (تركيز الحمض، النشاط المائي، سرعة التحريض،الوقت، نشاط الليباز،النسبة، العائد) مع قاعدة بيانات من 65 قيمة للمخرجات. استخدمنا نوع "feed-forward"، وهو يتميز ببنية مماثلة: عدد الخلايا العصبية في طبقة الإدخال، والطبقات المخفية مع عددهم الأمثل أثناء عملية التعلم وخلية عصبية في طبقة الإخراج. حسبنا جذر متوسط الأخطاء التربيعية لقاعدة الاختبار. توافق جيد بين قيم المحصول التجريبي والعائد المتوقع. بالإضافة إلى الارتباط الممتاز بين القيم التجريبية، أظهر نموذجنا العصبي المستخدم قدرة تنبؤية جيدة.

الكلمات المفتاحية: العوامل، الشبكة العصبية،التنبؤ،المحصول، تركيب الفاعل بالسطح غير الأيوني.

Résumé

Ce travail concerne la modélisation de la synthèse enzymatique d'un tensioactif non ionique de type sucroester par la méthode des réseaux de neurones artificiels. Dans le but de développer des modèles pour la corrélation et la prédiction de rendement nous avons appliqué la modélisation neuronale aux données expérimentale correspondant aux facteurs qui influent sur la synthèse enzymatique (concentration d'acide, activité de l'eau, vitesse d'agitation, temps, l'activité de lipase, le rapport, le rendement) avec une base de données de 65 valeurs de sortie. On a utilisé le type de « feed-forward », il se caractérise par une structure similaire : le nombre de neurone dans la couche d'entrée, les couches cachées avec leur nombre optimisé au cours de processus d'apprentissage et un neurone dans la couche de sortie. On a calculé la racine des erreurs quadratique moyenne pour la base de teste. Une bonne concordance entre les valeurs de rendement expérimentale et le rendement prédite. En plus, de l'excellente corrélation des valeurs expérimentales, notre modèle neuronal utilisé a montré une bonne capacité de prédiction.

Mots clés : Facteurs, réseau de neurone, prédiction, rendement, synthèse de tensioactif non ionique.

Abstract

This work concerns the modeling of the enzymatic synthesis of a nonionic surfactant of the sugar ester type by the method of artificial neural networks. In order to develop models for correlation and yield prediction, we applied neuronal modeling to the experimental data corresponding to the factors which influence the enzymatic synthesis (acid concentration, water activity, agitation speed, time, lipase activity, ratio, yield) with a database of 65 value of output. We used the type of "feed-forward", it is characterized by a similar structure: the number of neurons in the input layer, the hidden layers with their number optimized during the learning process and a neuron in the input layer. output layer. We calculated the root of the mean squared errors for the test base. Good agreement between the experimental yield values and the predicted yield. In addition to the excellent correlation of the experimental values, our neural model used showed a good predictive capacity.

Keywords : Factors, neural network, prediction, yield, synthesis of nonionic surfactant.

Table de matière

ملخص

Résumé

Abstract

Table de matière

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Abréviation

Introduction générale …… 1

Partie théorique

I. Tensioactifs 4

I.1. Introduction…… 4

I.2. Définition de tensioactifs ……... 4

I.3. Classification des tensioactifs ……..... 5

I.3.1. tensioactifs cationique …….. 5

I.3.2. Tensioactifs anionique …… 5

I.3.3. Tensioactifs amphotère …… 6

I.3.4. Tensioactifs non ionique …….. 7

I.4. Les propriétés de tensioactifs ……..... 8

I.4.1. Tension de surface (γ) …….. 8

I.4.2. Concentration micellaire critique (CMC) …… 8

I.4.3. Facteur influençant la CMC ……. 9

I.4.4. Balance Hydrophile lipophile (HLB) ……... 11

I.4.5. Point de Krafft – Point de trouble …… 12

I.5. Les ester de sucre ……... 13

I.5.1. Synthèse d'ester de sucre ……. 13

I.5.2. Synthèse d'ester de sucre par voie enzymatique …….. 14

I.5.3. Influence du milieu réactionnel sur la synthèse enzymatique des esters de sucre…… 14

I.5.3.1. Effet de réactif ……..... 14

I.5.3.2. Effet de la source de lipase …… 16

I.5.3.3. Effet de solvant …….. 17
I.5.3.4. Effet de température ……... 17
I.5.3.5. Effet de l'activité de l'eau …….. 18
I.6. Domaine d'application des tensioactifs ……. 18
I.6.1. Secteur de la détergence ……... 18
I.6.2. Secteur de la cosmétique …….. 19
I.6.3. Secteur industriel ……. 19
II. Réseau de neurone 19
II.1. Introduction ……. 19
II.2. Le neurone formel ……..... 19
II.3. Architecture du réseau …….. 21
II.4. La fonction d'activation de neurone ……..... 21
II.5. Perceptron multicouche …… 23
II.6. Procédure de modélisation neuronale ……... 24
II.6.1. Sélection des données ……. 24
II.6.2. Collecté des données …….. 24
II.6.3. Séparation de base de données …….. 25
II.6.4. Normalisation des données ……. 25
II.6.5. Choisir du type de réseau ……... 26
II.6.6. Choisir de nombres de neurones dans la couche cachée …… 26
II.6.7. Choix de fonction de transfert …… 26
II.6.8. Estimation de paramètre ou apprentissage …… 27
II.6.9. Validation et généralisation …… 27
II.7. Apprentissage de réseau de neurone ……. 27
II.8. Algorithme de rétro-propagation …….. 28

Partie expérimentale

III.1. Introduction ……. 30
III.2.Collection des données ……..... 30
III.3. Optimisation et conception de réseau de neurone ……... 31
A. Effet de l'algorithme de l'apprentissage …… 33
B. Effet de la fonction d'activation ……... 34
C. Effet de la normalisation …….. 34
D. Effet de nombre de neurone ……. 36

E. Effet de nombre de couches cachées …… 37
III.4. Résultats et discussion ……..... 37
III.4.1. Résultats d'optimisation ……..... 37
III.4.2. Expressions mathématique du modèle obtenu …….. 38
III.4.3. Utilisation du modèle obtenu pour la prédiction ……... 40
III.4.4. Validation du modèle obtenu …… 41
Conclusion générale ……... 43
Référence bibliographique 45

Liste des Figure

Figure I.1 : Représentation schématique d'un tensioactif ……... 4
Figure I.2 : Exemple d'un tensioactif cationique …… 5
Figure I.3 : Exemple d'un tensioactif anionique ……. 6
Figure I.4 : Exemple d'un tensioactif amphotère …… 6
Figure I.5 : Exemple d'un tensioactif non ionique …….. 7
Figure I.6 : Détermination de CMC par mesure de tension superficielle …… 8
Figure I.7 : Représentation graphique traduisant la relation entre le log CMC et la longueur de la chaine carbonée ……. 9
Figure I.8 : Effet de la température sur la CMC du dodécylsulfate de sodium et de l'étherepentamonodécyclique ……... 11
Figure I.9 : Diagramme de phase d'un tensioactif ……... 12
Figure I.10 : Diagramme d'un système eau-tensioactif-non-ionique …….. 13

Figure II.1 : Représentation schématique d'un neurone artificiel ……... 20
Figure II.2 : Réseau à connexion récurrentes …….. 21
Figure II.3 : Différent types de fonction de transfère pour un neurone artificiel …… 22
Figure II.4 : Perceptron multicouches ……. 23

Figure III.1 : Organigramme pour le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RNFF…… 32
Figure III.2 : Effet de l'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurone en termes de la REQM …… 33
Figure III.3 : Effet de la fonction de l'activation sur les performances du réseau de neurone …….. 34
Figure III.4 : Effet de la méthode de normalisation sur les performances du réseau de neurone en termes de la REQM …… 36
Figure III.5 : Effet de nombre de neurone de la couche cachée sur les performances d'apprentissage du réseau de neurone…… 36
Figure III.6 : Performance du réseau de neurone à deux couches cachées en termes de la REQM minimal ……. 37

Figure III.7 : Architecture du réseau de neurone …… 38
Figure III.8 : Résultats de la prédiction du rendement ……..... 40

Liste des tableaux

Tableau I.1 : classification les tensioactifs selon leurs HLB ……... 11
Tableau I.2 : Synthèse de palmitate de fructose par différentes lipases …….. 17

Tableau III.1 : La base des données utilisée ……... 31
Tableau III.2 : Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisées …… 33
Tableau III.3 : Les algorithmes de normalisation ……... 35
Tableau III.4 : structure de réseau de neurone optimisé ……. 38
Tableau III.5 : Les matrices de poids et les biais …… 39
Tableau III.6 : Les résultats de validation ……... 41

Abréviation

γ : Tension de surface

A_i : Activité de lipase

A_w : Activité de l'eau

BFG : BFGC quassi-Newton

BR : Régularisation baysienne

CAL B : Lipase de candida antartica B

CMC : Concentration micellaire critique

HLB : Balance Hydrophile Lipophile

i : dimension de neurone

LM : Levenberg-Marguardt

MLP : Les perceptrons Multicouches

Pred : Prédite

R : Rendement

R : Coefficient de Corrélation

RMSE : Root Mean Square Errore

RNA : Réseau de neurone artificiel

RP : Resilient Back Propagation

SCG : Scaledconjugate-Gradient

T : Température

t : temps

V_a : Vitesse d'agitation

Introduction générale

Introduction générale :

La formation d'esters d'acides gras et de sucre par voie enzymatique est un procédé très recherché, notamment la production d'agro-tensioactifs. Ces molécules à squelette amphiphile sont biodégradables, non toxiques et possèdent des propriétés physicochimiques qui permettent leurs applications dans des domaines variés tels que la détergence ou la cosmétique, l'industrie alimentaire, l'industrie de cuir, des peintures ou encore du textile.

Jusque dans les années1980, les tensioactifs étaient synthétisés à partir de ressources fossiles. De nos jours l'utilisation des ressources végétales pour la synthèse de produits chimiques s'intègre parfaitement dans le concept de chimie verte. Parmi ces ressources, les sucres sont particulièrement étudiés comme précurseurs de molécule plateformes, de tensioactifs verts. Dans ce contexte les ester de sucre sont des molécules tensioactives de type non ionique produites à partir du griffage d'un sucre (hydrate de carbone) sur un acide gras. Dans ce système, la synthèse par une enzyme est possible. La catalyse enzymatique est en effet de plus en plus appréciée des industriels du fait des conditions douce mise en œuvre [1].

Afin de modélisée la synthèse enzymatique de sucroester on utilise la méthode de réseau de neurone artificiel pour optimiser l'influence des différents paramètres réactionnel sur l'avancement de la réaction enzymatique.

Les travaux de cette thèse s'inscrivent pleinement dans le contexte sont présenté en deux parties.

La présente introduction générale de ce mémoire a été l'occasion de situer le contexte et les motivations de cette recherche.

La première partie est consacrée à une revue bibliographique sur les tensioactifs et la catalyse enzymatique dans le cadre de la synthèse d'esters de sucres à potentialité tensioactive et un aspect général sur les réseaux de neurones artificiel et les algorithmes d' apprentissage et les fonctions d' activation.

La deuxième partie est consacrée à l' élaboration du modèle par collecté une base de données, optimisée le modèle et discuter les méthodes utilisées de la procédure de développement de modèle et les outils statique qui permettent d' analyser leur performance.

Finalement une conclusion générale et donnée pour synthétiser notre travail, et proposer des perspectives de recherche.

Partie théorique

I. Tensioactifs

I.1. Introduction :

Les tensioactifs qui peuvent être d'origine naturelle ou synthétique on fait l'objet de nombreuses études fondamentales et appliquées. Ces composés ont une grande variété d'application dont la plus connus est la détergence. On les retrouve dans de nombreux secteur. Ainsi, la cosmétologie et l'hygiène corporelle représentent 10% de la production de tensioactifs. Par ailleurs, 40% des besoins sont liés au développement au secteur industriel aussi variés que l'industrie textile, le raffinage du pétrole, les industries métallurgiques et minières… etc. Ils sont également utilisés en agrochimie et en pharmacologie. Des applications aussi diverses nécessitent une grande variété d'agents de surface. La nature de la structure de tensioactifs est donc modulée en fonction de l'application visée. [2]

I.2. Définition de tensioactifs :

Les tensioactifs ou agents de surfaces sont des composés qui modifient la tension superficielle entre deux surfaces. Ce sont des molécules amphiphiles (**Figure I.1**) présentent deux parties, l'une lipophile et apolaire qui retient les matières grasses et l'autre hydrophile et polaire miscible dans l'eau [3].

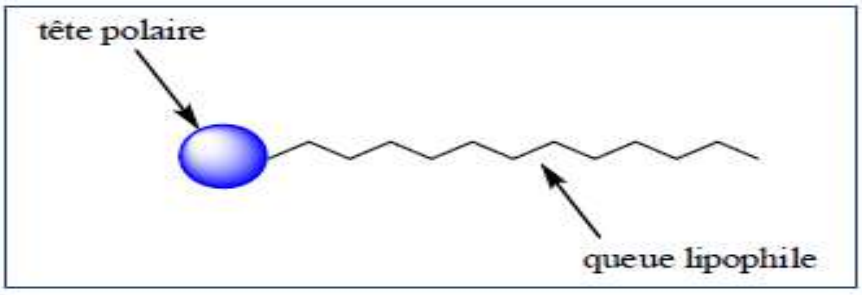


Figure I.1: Représentation schématique d'un tensioactif [4].

La partie lipophile est constituée par une ou plusieurs chaines hydrocarbonées aliphatiques, linéaires ou ramifiées, aromatiques ou encore alkyaromatiques. Le caractère hydrophobe de la partie hydrocarbonée varie avec le nombre d'atome de carbone, le nombre d'insaturations et les ramifications. En règle générale, le caractère hydrophobe croit avec le nombre d'atomes de carbone et diminue avec le nombre d'insaturations.

La partie hydrophile ou tête polaire, est constituée par un u plusieurs groupements polaires ionique ou non ionique [5].

I.3. Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs peuvent être classés en fonction :

- De la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère).
- De la longueur de la partie lipophile qui permet de classer les tensioactifs en agents mouillants (C_8-C_{10}), détergents (C_{12}-C_{16}), émulsionnants ou adoucissants (C_{18}-C_{22}).
- De leur origine (naturelle ou synthétique) [6].

I.3.1. Tensioactifs cationique :

Ce sont des tensioactifs qui libèrent une charge positive en solution aqueuse. Ils sont généralement des sels d'ammonium quaternaire. Ces molécules ne sont pas compatibles avec les tensioactifs anioniques, et formant avec ces derniers des complexes insolubles dans l'eau. Cette classe de tensioactifs présente des propriétés bactériostatiques et émulsionnantes [7].

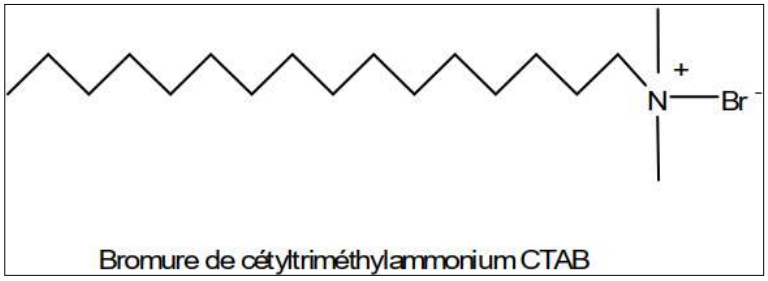


Figure I.2 : Exemple d'un tensioactif cationique [8]

I.3.2. Tensioactifs anionique :

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes :

- Les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique. Ils sont obtenus par saponifications des triglycérides d'origine animale ou végétale.

- Les composés de sulfonés de forme générale $RSO_3^-Na^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations de détergents.
- Les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants. Les alcools gras de sulfaté ont pour formule générale $ROSO_3^-Na^{+b}$ [9].

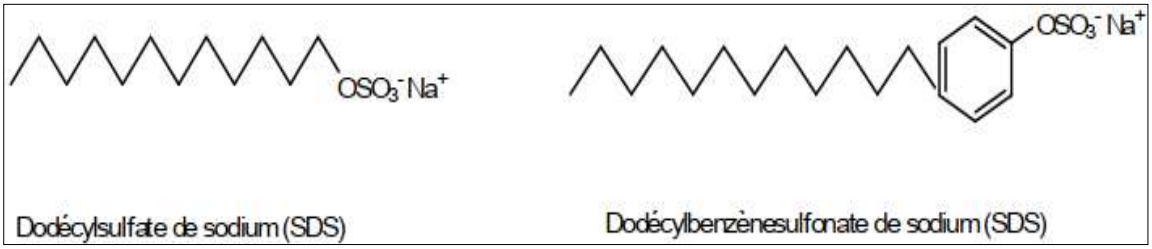


Figure I.3: Exemple de tensioactifs anionique [10, 11].

I.3.3. Tensioactifs amphotères :

Ce sont des tensioactifs qui ont à la fois un groupe fonctionnel anionique et un autre cationique, ils présentent une charge variable du positif au zwitterionique en passant par le négatif en fonction du pH de la solution dans laquelle ils se trouvent. Grace a leurs capacités à supporter des charges positives et négatives ils ont généralement une grande partie hydrophile, ils sont généralement plus doux pour la peau et les yeux que les tensioactifs anioniques, cationiques et certains tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs amphotères sont utilisés dans des formulations contenant des tensioactifs anioniques ou non ioniques pour modifier la solubilité, la taille des micelles, la stabilité des mousses et la viscosité de divers systèmes de nettoyage et émulsions [12].

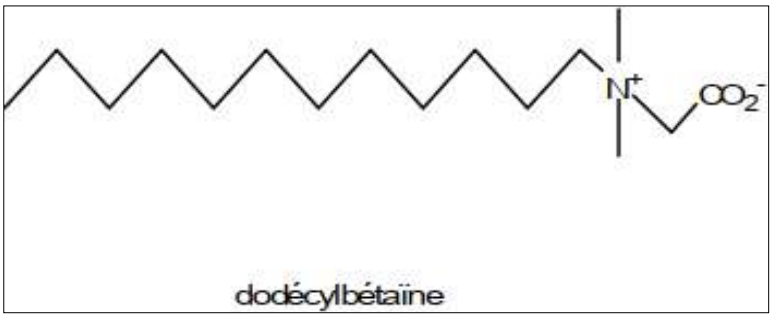


Figure I.4 : Exemple de tensioactifs amphotères [8].

I.3.4. Tensioactifs non ionique :

Ces tensioactifs viennent en deuxième place par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40% du total. En solution aqueuse ils ne s'ionisent pas, car lis possèdent un groupe hydrophile du type alcool, phénol, ester, éther ou même amide. Ils ne sont pas sensibles aux variations du pH et sont compatible avec tous les autres types de tensioactifs [13].

On peut trouver dans ce groupe des substances très lipophiles et d'autres très hydrophiles, ainsi que tous les intermédiaires d'où la notion d'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) qui caractérise les tensioactifs non ioniques [14].

Ce sont souvent les meilleurs détergents. Car généralement, leur activité superficielle et la capacité de solubilisation sont plus élevées. De plus, ils ont des très faibles valeurs de CMC. Ces agents de surface sont émulsionnants solubilisants et sont les plus employés et les mieux tolérés de tous les tensioactifs car ils sont biologiquement sans risque.

Contrairement aux ioniques, leur solubilité diminue lorsqu'on augmente la température (apparition de trouble) alors qu'ils donnent à froid des solutions limpides. Il a été constaté qu'au voisinage de cette température de trouble ces composés possèdent un pouvoir détergent maximal avec un pouvoir moussant minimal [15].

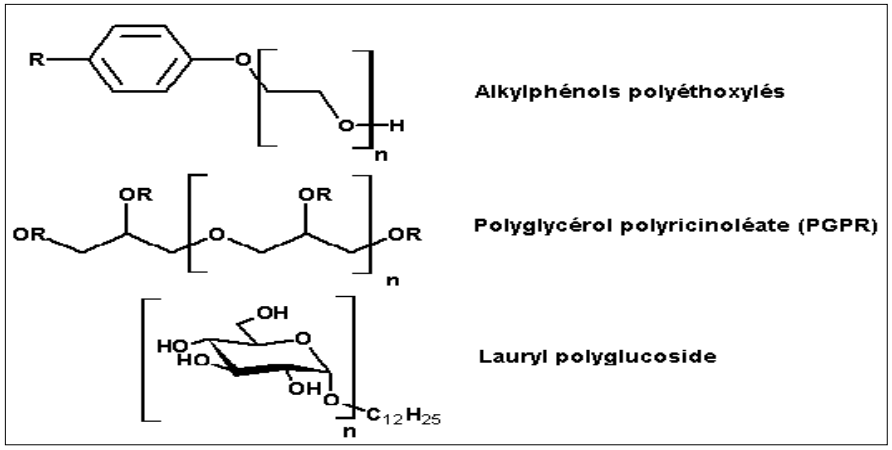


Figure I.5: Exemples de tensioactifs non ioniques [15].

I.4. Les propriétés de tensioactifs :

De leur structure amphiphile, c'est-à-dire leur double polarité, ces molécules s'absorbent aux interfaces liquides-gaz, liquide-liquide ou liquides solide [16].

I.4.1. Tension de surface (γ) :

La tension de surface ou tension superficielle est la tension qui existe à l'interface entre un gaz et un liquide ou entre deux liquides non miscibles ou entre un liquide et un solide. De par leur structure amphiphile, les tensioactifs sont capables de s'absorber et de s'accumuler sur tous les types d'interface et d'abaisser la tension à l'interface [17].

I.4.2. Concentration micellaire critique (CMC) :

Pour se stabiliser en solution aqueuse (**Figure I.6**), les tensioactifs se placent spontanément à l'interface eau/air pour satisfaire leur double affinité (partie 1). Lorsque la concentration en tensioactif augmente dans la phase aqueuse, la plus grande partie des molécules sont adsorbées à l'interface eau/air et la tension superficielle diminue rapidement (partie 2). Lorsque l'interface est saturée, ils commencent à s'agréger entre eux pour former des structures organisées, appelées micelles. La concentration de tensioactifs au-dessus de laquelle les micelles commencent à se former est appelée concentration micellaire critique. A cette concentration, la tension interfaciale reste quasi-constante et a atteint sa valeur limite (partie 3) [18].

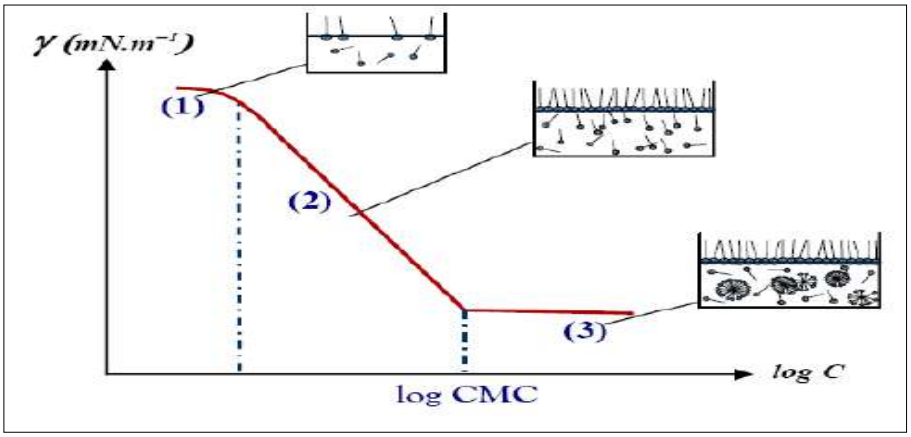


Figure I.6: Détermination de CMC par mesure de tension superficielle [18].

La valeur de la CMC est une caractéristique du tensioactif ; elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaine lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température [19].

I.4.3. Facteurs influençant la CMC :

- **Structure de tensioactifs :**

Pour une série de tensioactif ayant la même la tête polaire, la valeur de la CMC tend à décroitre lorsque la chaine hydrophobe augmente [20] (**Figure I.7**).

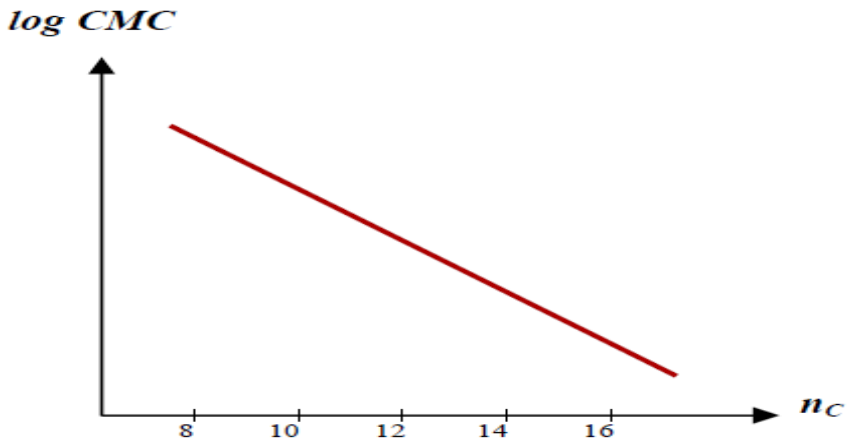


Figure I.7: Représentation graphique traduisant la relation entre log CMC et la longueur de la chaîne carbonée [21].

Klevens a établi une relation permettent à prédire la valeur de la CMC en fonction du nombre n_c d'atome de carbone de la chaine hydrophobe (**Eq I.1**), et de deux constantes A et B caractéristiques d'un tensioactif donné à une température donnée.

$$\text{Log CMC} = A*(n_c)+B \quad \textbf{(Eq I.1)} \quad [22].$$

- **Nature de la tête polaire :**

Les valeurs de CMC des tensioactifs ioniques et non ioniques sont respectivement de l'ordre de 10^{-2} M et 10^{-4} M. Les tensioactifs contenant deux parties hydrophiles présentent une CMC supérieurs à ceux constitué d'une seule tête hydrophile (avec les parties lipophiles équivalentes) [23].

- **Effets des électrolytes ou additifs organiques :**

L'addition l'électrolyte modifie la solubilité des monomères de tensioactifs dans l'eau. Deux phénomènes peuvent survenir. Dans le premiers cas, le phénomène est appelés « salting-in » leur CMC sont augmentées. A l'inverse, les CMC sont diminue ce phénomène est appelé « salting-out » [24].

Les additifs de classe 1 sont des composés organiques polaires, tels que les alcools et les amines, qui, à faible concentration sont capable d'abaisser la valeur de la CMC en réduisant les répulsions entre tensioactifs. Les additifs de classe 2 modifient les interactions eau-tensioactifs. L'urée, le formamides, et les sels de guanidinium améliorent le degré d'hydratation de la tête polaire de tensioactifs non ioniques, et augmentent la valeur de la CMC [25].

- **Effet de température :**

La température est un facteur clé de la solubilisation et de la micellisation des tensioactifs. L'augmentation de la température entraine une diminution de l'agencement des molécules d'eau entre elles et de leur structuration autour des groupements chimiques avec lesquels elles interagissant. Il en résulte une diminution de l'hydratation des têtes hydrophiles, favorisant la micellisation. Cependant, ce phénomène autour des chaines lipophiles défavorise la micellisation. La balance entre ces deux effets opposés détermine l'évolution de la CMC. En règle générale, sous l'effet de l'augmentation de la température, la CMC est décroissante jusqu'à sa valeur minimum (autour de 25°C et 50°C pour les tensioactifs ioniques et non ioniques, respectivement) puis croissante [25] (**Figure I.8**).

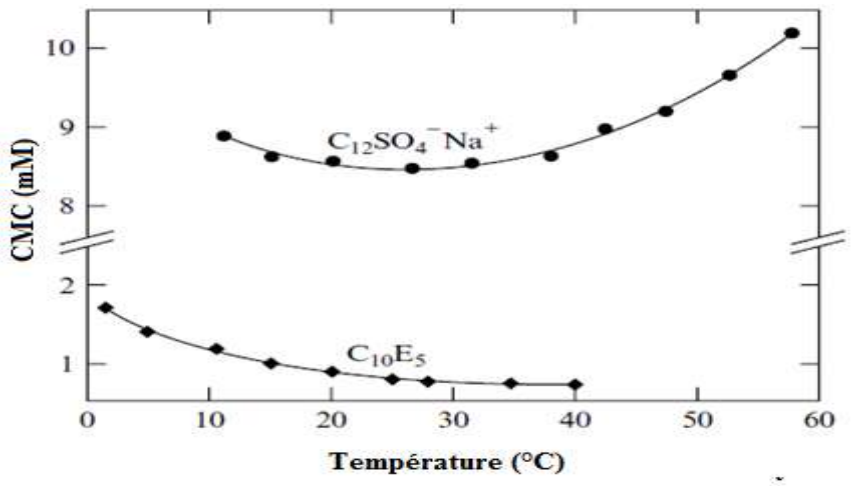


Figure I.8: Effet de la température sur la CMC du dodécylsulfate de sodium et de l'étherepentamonodécyclique [26].

I.4.4. Balance Hydrophile-Lipophile (HLB) :

La HLB, définie par Griffin, est une valeur empirique qui représente la polarité globale des molécules amphiphiles. La HLB d'un tensioactif est liée à sa solubilité. Elle s'étend sur une échelle de 0à 20, avec les valeurs basses associées à la lipophilie (tensioactifs solubles dans les graisses) et les valeurs hautes associées à l'hydrophilie (tensioactifs solubles dans l'eau). La HLB est l'expression directe de l'équilibre hydrophile/lipophile qui conditionne les propriétés et donc les applications des tensioactifs [27] (**Tableau I.1**).

Tableau I.1 : Classification des tensioactifs en fonction de la valeur de HLB [28].

Propriété du tensioactif	Valeur de HLB	solubilité
Antimousse	1,5-3	↑ Lipophile
Emulsifiant eau dans huile	3-6	
Mouillant	7-9	
Emulsifiant huile dans eau	8-18	↓ Hydrophile
Détergent	13-15	
Peptisant-solubilisant	15-18	

Plusieurs équations empiriques permettent de calculer la HLB à partir de la formule chimique du tensioactif (**Eq I.2**) [29].

$$HLB=\frac{Masse\,moléculaire\,l'hydrophile}{Masse\,molécuklaire\,totale}*20 \quad (\textbf{Eq I.2}) \text{ [29].}$$

I.4.5. Point de Krafft – Point de trouble :

Les points de Krafft et de trouble sont des températures qui marquent les limites basse et haute de solubilité d'un tensioactif

- **Point de Krafft :**

Les tensioactifs ioniques sont caractérisés par l'augmentation de leur solubilité dans l'eau lorsque la température croit. A partir d'une certaine température, appelée « point de Krafft », la solubilité augmente beaucoup plus rapidement. Ce phénomène correspondant au début de la formation micellaire dans la solution [30] (**Figure I.9**).

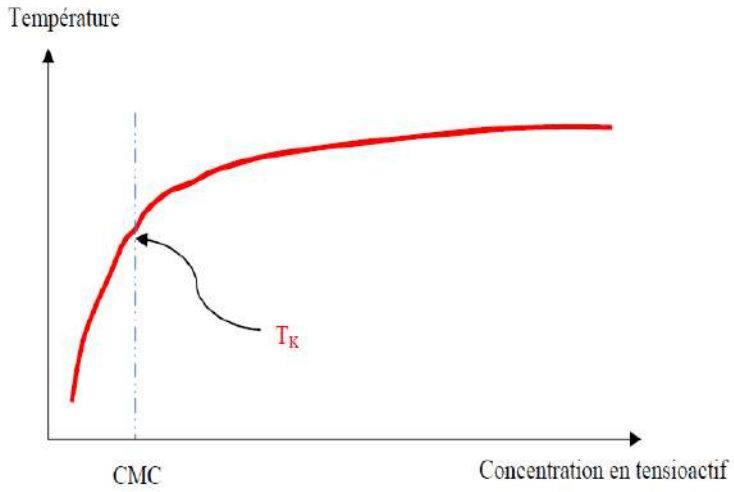


Figure I.9: Diagramme de phase d'un tensioactif [31].

- **Point de trouble :**

Le point de trouble est un paramètre caractéristique des tensioactifs non ioniques. Lorsque l'on chauffe une solution micellaire refermant ces surfactifs, l'apport d'énergie thermique provoque une déshydratation partielle de la chaine hydrophile en rompant des liaisons hydrogène entre les molécules d'oxydes d'éthylène et d'eau. Si le nombre de ces liaisons n'est pas suffisant pour contrebalancer l'enchainement de la chaine hydrocarboné du

tensioactif, la taille des micelles augmente rapidement et le système se sépare en deux en équilibre : la plus concentrée en tensioactif étant appelée coacervat et l'autre phase diluée, dont la concentration en tensioactif est en générale voisine de la CMC [32-33].

(**Figure I.10)** montre la ligne de trouble T=f(C) d'un polyoxyéthylène en solution dans l'eau. Le minimum de la courbe correspond au point de trouble ou « Cloud point » [16]

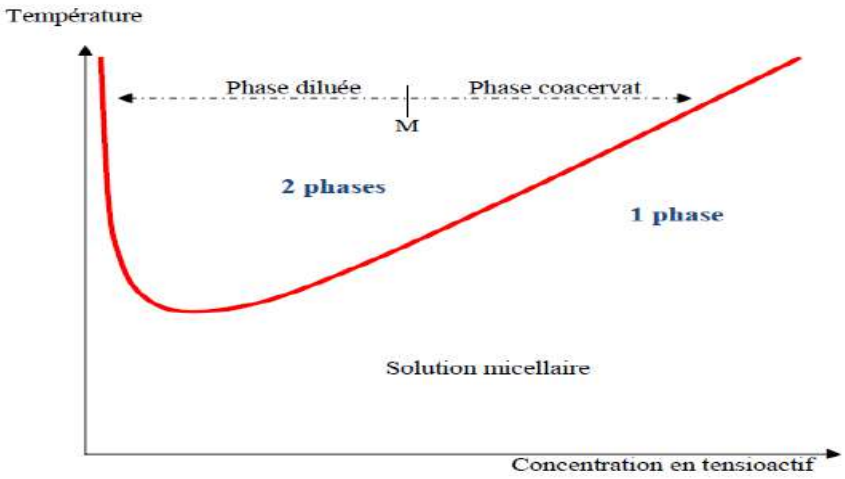


Figure I.10: Diagramme de phase d'un système eau-tensioactif non-ionique [16].

I.5. Les esters des sucres :

Les esters d'acides gras et de sucres sont des tensioactifs non-ioniques dont la partie hydrophobe est une chaine grasse (apolaire) et la partie hydrophile un sucre (polaire). Grâce à leur structure amphiphile, ces composes possèdent des propriétés spécifiques (détergent, émulsifiant, dispersant, agent moussant et solubilisant). Ceci permet leur utilisation dans l'industrie agro-alimentaire, cosmétique, détergente et pharmaceutique. Plus récemment, des propriétés antibiotiques, antitumorales et insecticides ont été mises en évidence, impliquant ainsi une production beaucoup plus importante.

I.5.1. Synthèse d'esters de sucres :

Les esters de sucres amphiphiles et de structures simples ne sont pas disponibles dans la nature. Leur synthèse est réalisée par voie chimique ou par voie enzymatique. La réaction envisagée est une estérification ou une trans estérification entre un sucre et un acide gras ou un ester gras.

I.5.2. Synthèse d'esters de sucres par voie enzymatique :

Aux cours de ces dernières années, le recours aux biocatalyseurs en synthèse organique a augmenté de façon considérable pour effectuer des réactions chimiques très sélectives. Parmi les principaux avantages liés à l'utilisation de cette méthode biocatalytique citons :

- Une mise en œuvre facile.
- Des conditions réactionnelles douces : température en dessous de 100 °C, pression atmosphérique, et le pH proche de la neutralité, ce qui entraine la formation de produit ultra-pure, incolore et sans odeur. Ces conditions sont aussi intéressantes dans le cas de la synthèse de molécules fragiles.
- Grandes spécificités catalytiques : chimio-, régio-, et énantio- sélectivités élevées. Les réactions enzymatiques ne donnent que rarement des produits secondaires.
- Les vitesses de réactions catalysées par des enzymes sont multipliées par des facteurs compris entre 10^6 et 10^{12} par rapport aux réactions correspondantes sans catalyseur.
- Protection de l'environnement.

I.5.3. Influence du milieu réactionnel sur la synthèse enzymatique des esters de sucre :

La quantité de littératures sur les synthèses du sucroester catalysée par la lipase utilisant des solvants organiques croit rapidement. Lors de la synthèse enzymatique des sucroesters dans étape des solvants organiques, plusieurs paramètres influencent la réaction doivent été considérés. Bien que la plupart des conditions de réaction n'affectent pas seulement la synthèse elle-même, mais aussi interagissent les unes avec les autres. Pour obtenir une vitesse de réaction élevée et un rendement de conversion dans la synthèse d'ester, ces facteurs doivent être étudiés [34,35].

I.5.3.1. Effet des réactifs :

La première cruciale pour chaque synthèse des sucroesters est la sélection des sucres et des acides gras ou des alcools gras dont le produit final sera constitué. Théoriquement, chaque combinaison de glucides et d'acides gras devrait être possible. De plus, différentes caractéristiques du produit, comme la valeur HLB, peuvent être influencées par le choix de différents substrats [34].

- **Accepteur d'acyle (Sucre) :**

Divers types des sucres sont utilisés dans la synthèse enzymatique des sucroesters tel que les monosaccharides, les disaccharides, les trisaccharides, les alcools de sucre et leurs dérivés. Le problème principal de la synthèse sucroesters est faible solubilité du sucre dans les solvants organiques. Par conséquent, la solubilité de sucre peut être augmentée par modification de la structure de sucre [35].

L'augmentation de concentration de produit de la réaction d'estérification peut également affecter la solubilité des réactifs. Par exemple, Cauglia et Canepa ont observé que la faible solubilité initiale du glucose (1.6 g L^{-1} à 60 °C) dans le 2-méthyl-2-butanol était significativement accrue avec une concentration croissante du produit pendant la réaction [36].

- **Donneur d'acyle (acide gras) :**

Lors du choix d'un acide gras pour une synthèse enzymatique, deux caractéristiques doivent être considérées. Tout d'abord la longueur de la chaine d'acide gras et d'autre part, l'utilisation d'esters d'acide gras [34].

Les longueurs de chaine de l'acide gras auront non seulement un impact majeur sur presque toutes les caractéristiques du produit comme le HLB ; Elle influencera également plusieurs paramètres réactionnels, tels que la vitesse de réaction et le rendement global de la synthèse [34].

L'effet de la longueur de chaine de l'acide gras sur l'activité de la lipase est difficile à généralisé [36].Certaines lipases ont une sélectivité élevée pour les acides gras à longue et moyenne chaine, mais d'autre sont sélectives vis-à-vis des acides gras à chaine court et ramifiée [37].

Les esters d'acides gras, tel que les esters méthyléthyliques ou vinyliques d'acides gras, présentent plusieurs avantages pour la réaction, par exemple. Conduisant à une réaction de transestérfication au lieu d'une estérification. L'avantage est que l'eau n'est pas un produit secondaire de la réaction. On doit cependant considérer que de nombreux produit secondaire provenant d'acides gras activés, tel que le méthanol ou l'acétaldéhyde, peuvent abaisser la vitesse de réaction en inhibant ou en dénaturant l'enzyme [34].

- **Rapport molaire (Accepteur / Donneur) :**

La proportion entre les deux substrats de la réaction peut être un paramètre clef de la synthèse enzymatique de sucroesters, selon que la fixation des substrats dans le site actif est séquentielle ou non. Dans le cadre d'une réaction d'acylation catalysée par une lipase, la première étape consiste à une fixation de l'acide gras dans le site actif. On passe donc par une forme intermédiaire acyl-enzyme. Pour que cette étape puisse se dérouler aisément, il est nécessaire d'avoir une proportion d'acides gras importante. Ainsi, le plus souvent dans la littérature, des rapports molaire sucre / acide gras inférieurs à 1 sont préférés [38].

L'évolution du rendement de la synthèse enzymatique de sucroesters en fonction de la valeur du rapport molaire sucre / acide gras peut suivre deux types de profil. Avec la lipase de Rhizomucormiehei, une augmentation du degré de conversion du fructose en caprylate ou oléate de fructose est observé lorsque le rapport molaire diminue, c'est-à-dire lorsque la proportion d'acides gras dans le milieu augmente. L'autre profil correspond à la présence d'une valeur optimale de ce paramètre [39].

I.5.3.2. Effet de la source de lipase :

Généralement les réactions de synthèse de liaison ester sont catalysées par des lipases (E.C.3.1.1.3). Toutefois, une autre classe d'hydrolase peut être utilisée à des fins synthétiques. Il s'agit des protéases. Ces enzymes qui catalysent l'hydrolyse de liaisons peptidiques peuvent réagir avec un alcool et un acide gras pour former une liaison ester. Cette activité atypique peut s'expliquer par l'homologie de structure du site actif des lipases et des protéases à serine [40].

Dans la synthèse de sucroester, les lipases sont presque toujours utilisées sous une forme immobilisée, le **Tableau I.2** donne des résultats obtenus lors de la synthèse de palmitate de fructose, catalysée par différentes lipases [41].

Tableau I.2: Synthèse du palmitate de fructose par différentes lipases [41].

Donneur d'acyle	Accepteur d'acyle	Enzyme	Rendement (%)
Acide hexadécanoique	Fructose	Novozyme 435	53
		Lipozyme IM	30
		Lipase B SP 382	44

I.5.3.3. Effet de solvant :

Les solvants organiques, en fonction de leur nature (polarité, pouvoir dissociant, volatilité) sont considérés comme de bon milieu réactionnel pour les réactions enzymatiques à conditions qu'ils soient anhydres et qu'ils permettent une bonne solubilisation des substrats et n'affectent pas l'activité enzymatique [42].

Tarahomjoo S. et Alemzadeh I. ont obtenus la conversion la plus élevé dans l'hexane lors de la synthèse de palmitate de glucose par la lipase R. miehei. Plusieurs facteurs tel que l'hydrophobicité du solvant, la solubilité des substrats et la stabilité enzymatique peuvent affecter la production d'ester dans différents solvants organiques [43].

I.5.3.4. Effet de température :

La température influe sur la vitesse de la réaction soit par activation ou désactivation de l'enzyme [44]. La température de réaction peut affecter la solubilité des substrats et des produits ainsi que l'activité enzymatiques. La température convenable pour la synthèse de laurate de fructose par la lipase de candida antartica B (CAL B) était 50 °C pour avoir un rendement de 77% après 24h [45].

L'effet de la température sur le rendement des réactions, montre que le rendement en dodécénoate de glucose était le plus élevé lorsque la température était 55 °C. Ces donnés suggèrent que l'enzyme perd son activité à des températures plus élevées. Par conséquent, 55°C a été pris comme température optimale pour ce système de réaction Novozym-435 [46].

I.5.3.5. Effet de l'activité de l'eau :

L'eau est le principal paramètre à maitriser et à contrôler pour la mise en œuvre de la réaction d'acylation enzymatique catalysée par des hydrolases de type lipases. Les effets possibles de l'eau sur l'activité catalytique des enzymes en particulier des lipases en milieu organique s'exercent selon plusieurs mécanismes et sont généralement dus à un manque d'eau ou à un excès d'eau. La quantité d'eau disponible et donc susceptible d'intervenir dans la réaction, est donnée par une mesure d'activité de l'eau (a_w) [47].

Cette quantité d'eau est variable suivant l'enzyme considérée et le solvant utilisé [48]. Par exemple, la teneur en eau nécessaire en fonctionnement de lipase B de candida antartica en l'estérification est inférieure à 0.15% pour obtenir un rendement en oléate de xylitol élevé [49]. Alors que celle de la lipase de Novozym-435 est de 2% lors de la synthèse de dodécénoate de glucose [46].

I.6. Domaines d'application des tensioactifs :

Les domaines d'application des tensioactifs sont multiples. Ils jouent le rôle soit de matière première de base pour la formulation de produits détergents ou cosmétiques, soit de produit auxiliaire dans les procédés de fabrication de l'industrie textiles, des métaux, du cuir ou du pétrole. Trois grands secteurs d'activité se partagent le marché, à savoir les secteurs de la détergence, de la cosmétique et des usages industriels [50].

I.6.1. Secteur de la détergence :

Les tensioactifs entrent dans la formulation de tous les détergents et représentent en moyenne 20% de leur composition. Il convient de distinguer la détergence ménagère et la détergence industrielle, cette dernière concernant en grande partie le secteur de l'agroalimentaire. La détergence ménagère quant à elle regroupe plusieurs classes de produits tels que les lessives, les adoucissants, les produits vaisselle et les produits d'entretien. A noter que le secteur des lessives est le plus gros consommateur de tensioactifs avec plus de 50% du marché [50].

I.6.2. Secteur de la cosmétique :

On distingue deux grands domaines, la cosmétique rincée (produit l'hygiène lavant tels que les shampooings, gels douches, dentifrices) et la cosmétique blanche (produits de beauté tels que les crèmes, laits, maquillages et autres produits de soins). La cosmétique rincée utilise les tensioactifs pour leur propriété détergente tandis que la cosmétique blanche privilégie le pouvoir adoucissant et émulsifiant [50].

I.6.3. Secteur industriel :

Outre la détergence et la cosmétique, les domaines d'application des tensioactifs sont nombreux : les industries des additifs alimentaires, des céramiques, des matières plastiques, des peintures, du cuir, du papier, du pétrole, du phytosanitaire et engrais, également la métallurgie et le textile [50].

II. Réseau de Neurone :

II.1. Introduction :

Au cours des dernières années, l'utilisation des réseaux de neurones artificiels (RNA) s'est développée dans de nombreuses disciplines (science économique, environnement, biologie et médecine…). Ils sont particulièrement appliqués pour résoudre des problèmes de classification, de prédiction, de catégorisation, d'amélioration, de reconnaissance des formes.

Les RNA sont également applicables dans toutes les situations ou il existe une relation non linéaire entre une variable prédictive et une variable prédite. Par leur nature et leur fonctionnement, les RNA peuvent détecter les interactions multiples non linéaires parmi une série de variables d'entrée, ils peuvent donc gérer des relations complexes entre les variables indépendantes et les variables dépendantes [51].

II.2. Le neurone formel :

Le neurone formel ou artificiel est un processeur élémentaire imitant grossièrement la structure d'un neurone biologique. Il contient plusieurs entrées et une sortie. Chaque entrée P est pondérée par un poids $W_{1,\,R}$. La fonction sommation est appliquée pour produire n. La fonction d'activation f est appliquée ensuite sur n. La (**Figure II.1**) montre le modèle classique d'un neurone artificiel [52].

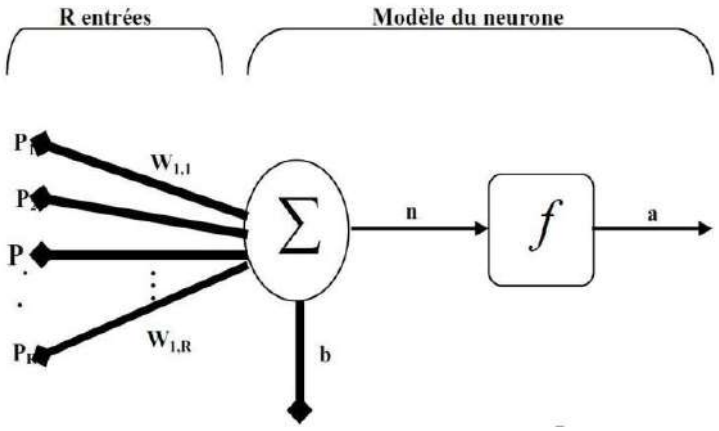


Figure II.1: Représentation schématique d'un neurone artificiel [53].

Dans ce cas la sortie n de l'intégrateur est définie par l'équation suivante :

$$n = \sum_{j=1}^{R} w_{1,j} p_i = w_{1,1}p_1 + w_{1,2}p_2 + \ldots + w_{1,R}p_R + b \qquad \textbf{(Eq II.1)}$$

Et la sortie de neurone est :

$$a = f(n) \qquad \textbf{(Eq II.2)}$$

Avec :

- P : entrées de neurone.
- $W_{1,R}$: poids synaptique.
- Σ : activation de neurone.
- f : fonction d'activation.
- a : sortie du neurone.
- n : fonction de sortie.
- b : biais (seuil).

Les neurones artificiels sont des éléments qui ont un état interne. Il reçoit des signaux qui lui permettent éventuellement, de changer l'état par S nous ferons référence à un ensemble des états possibles d'un neurone. L'état d'un neurone peut alors être déterminé dans l'intervalle S= [-1,1], ou -1 représente la valeur minimum du signal, et 1 le maximum [54].

II.3. Architectures du réseau :

Ce réseau contient des connexions sous forme des boucles, contrairement au réseau non bouclé ou les connexions sont orientées de l'entrée vers la sortie du réseau. Le réseau récurrent accepte tout type de connexion, c'est-à-dire d'un neurone à n'importe quel autre y compris lui-même. Dans ce réseau il est possible de trouver au moins un chemin qui retour à son point de départ en suivant le sens de connexion, ce chemin appelé « cycle » [55].

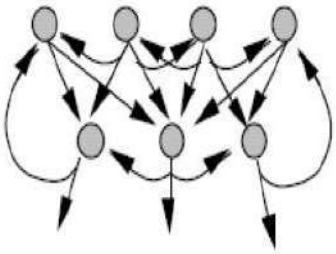


Figure II.2: Réseau à connexion récurrentes [56].

II.4. La fonction d'activation des neurones :

Dans le domaine des réseaux de neurones artificiels, la fonction d'activation est une fonction mathématique appliquée à un signal en sortie d'un neurone artificiel.

La fonction d'activation 'f ' transforme la variable 'n'en une valeur de sortie 'a'. Elle joue le un rôle important dans le processus d'apprentissage [52].

Le biais b joue un rôle de seuil, quand le résultat de la somme pondérée dépasse ce seuil, l'argument de la fonction de transfert devient positif ou nul ; dans le cas contraire, il est considéré négatif. Finalement si le résultat de la somme pondérée est :

1- en dessous du seuil, le neurone est considéré comme non-actif.

2- aux alentours du seuil, le neurone est considéré en phase de transition.

3- aux dessus du seuil, le neurone est considéré comme actif.

Il existe plusieurs types de fonction d'activation on utilise le plus souvent les fonctions d'activations suivants : la fonction seuil, la fonction partiellement linéaire et la fonction sigmoïde [57].

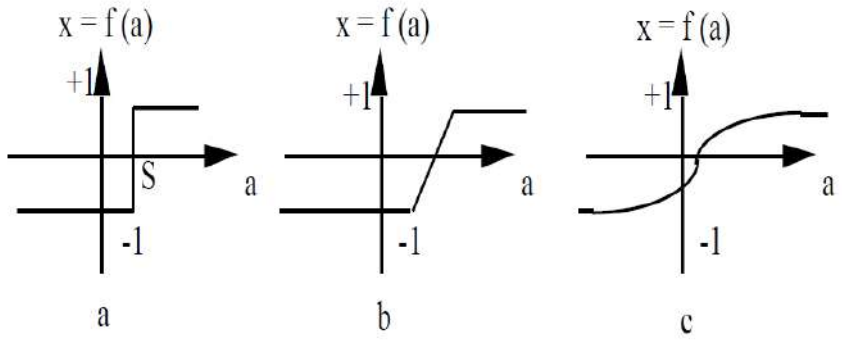


Figure II.3: Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel [56].

Avec :

- a : fonction à seuil (S : la valeur du seuil).
- b : fonction partiellement linéaire.
- c : fonction sigmoïde.

- **La fonction seuil :**

Elle applique un seuil sur son entrée. Plus précisément, une entrée négative ne dépasse pas le seuil, la fonction retourne la valeur 1 (vrai), et la fonction retourne la valeur 0 (faux), alors qu'une entrée positive ou nulle ne dépasse le seuil [52].

- **La fonction partiellement linéaire :**

Les neurones dont la fonction d'activation est la fonction linéaire sont appelés neurones linéaires [54].

- **La fonction sigmoïde:**

Le sigmoïde est la fonction la plus utilisés comme fonction d'activation dans les RNA. Particulièrement dans les réseaux utilisant l'algorithme de rétro-propagation car contrairement

à la fonction sigmoïde, les autres fonctions ne donnent que les sorties binaires ce qui rend plus difficile à estimer les poids optimaux.

Deux formes de sigmoïde sont utilisées : [57]

- Sigmoïde (logistique) :

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \qquad \textbf{(Eq II.3)} \quad [57]$$

- Tangente hyperbolique :

$$f(x) = \tanh(x) = \frac{e^{x}-e^{-x}}{e^{x}+e^{-x}} \qquad \textbf{(Eq II.4)} \quad [57].$$

II.5. Perceptron multicouche :

Les perceptrons multicouches (MLP) sont des réseaux non récurrents avec une ou plusieurs couches de neurones entre les couches d'entrées et de sortie. Ces couches additionnelles contiennent des unités cachées ou des neurones qui ne sont pas directement reliés aux neurones des couches d'entrée et de sortie. Un perceptron avec trois couches dont deux couches cachées est montré dans la (**Figure II.4**). Ils sont de plus en plus employés avec le développement de nouveaux algorithmes d'apprentissage [58].

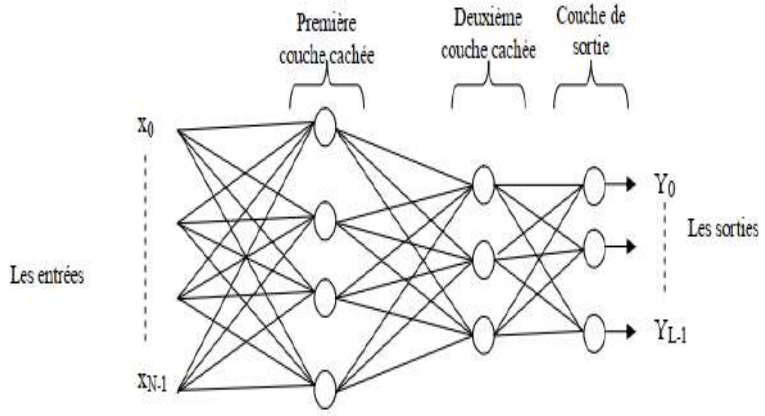


Figure II.4: Perceptron multicouches [58].

II.6. Procédure de modélisation neuronale :

La procédure de conception d'un réseau de neurone peut être résumée en plusieurs étapes :

- Sélection des donnés
- Collecte des donnés
- Séparation des donnés
- Normalisation des donnés
- Choix du type de réseaux de neurones
- Choix du nombre de neurone dans la couche cachée
- Choix de fonction de transfert
- Estimation des paramètres ou apprentissage
- Validation et généralisation

II.6.1. Sélection des donnés :

Lorsque l'on conçoit un modèle à partir de mesures, il est indisponible que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètre égale au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire.

Avant la conception d'un modèle neuronale, il convient donc de procéder à une sélection des entrées. Cette sélection revêt deux aspects :

- Réduction de la dimension de l'espace de représentation des variables du modèle.
- Elimination des entrées qui n'ont qu'une faible influence sur la sortie [59].

II.6.2. Collecte des données :

Une fois que les entrées pertinentes un modèle sont bien connues, l'objectif de cette étape est de recueillir, à la fois pour développer (l'apprentissage) le réseau de neurones et pour le tester. La base de données reconstituée doit être représentative des données susceptibles d'intervenir en phase d'utilisation du système neuronale.

II.6.3. Séparation des bases des données :

Afin de développer un modèle neuronale, il est nécessaire de disposer d'au moins deux bases de données : une base pour effectuer l'apprentissage et une autre pour valider le réseau obtenu et déterminer ses performances. On peut utiliser une troisième base de données, si elle est disponible, pour tester le réseau. Il n'y a pas de règle précise pour déterminer le partage de manière quantitative des données. Il est important de souligner que les sous ensembles formés à partir de la base de données de départ devront être représentatifs de celle-ci.

II.6.4. Normalisation des données :

Avant tout apprentissage, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celle qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage. Il existe plusieurs approches de normalisation des données et de fonction à approximer. Cependant, les deux méthodes les plus utilisées :

- La normalisation qui a pour but d'avoir données ayant une distribution normale de moyenne égale à 0 et un écart type égale à 1. Cette méthode a l'équation de normalisation suivante :

  $$\text{Valeur normalisée} = \frac{\text{valeur réelle} - \text{valeur moyenne}}{\text{Ecart type}} \qquad \textbf{(Eq II.5)}.$$

  La fonction « perstd » réalise la normalisation selon l'équation **II.5**, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction « poststd ».

- La normalisation qui a pour but d'avoir les données normalisées comprises entre -1 et +1 en utilisant l'équation de normalisation suivantes :

  $$\text{Valeur normalisée} = \frac{2(\text{valeur réelle} - \text{Minimum})}{\text{Maximum} - \text{Minimum}} - 1 \qquad \textbf{(Eq II.6)}.$$

  La fonction « permnmx » réalise la normalisation selon l'équation **II.6**, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction « posmnmx ».

II.6.5. Choisir du type de réseau de neurone :

Le choix du réseau de neurone se fait selon le processus à modéliser c'est-à-dire si le processus à simuler ne dépend pas du temps alors le type de réseau statique fait la tache de simulation.

Par contre, si l'on veut simuler un processus qui dépend le temps, alors on pourra utiliser un réseau de neurone contenant des connexions arrière (réseau dynamique). Dans la modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle de MLP.

II.6.6. Choix du nombre de neurone dans la couche cachée :

Il n'existe pas de règle permettant de prévoir à l'avance le nombre de neurones dans la couche cachée. On pourrait penser qu'en plaçant un grand nombre de neurones dans la couche cachée, on obtiendrait systématiquement de meilleurs résultats. Mais, il convient prendre garde d'une part au temps de calcul (plus le nombre de neurones placés dans la couche cachée est important, plus le temps de calcul est long), d'autre part au risque du sur-apprentissage (diminue la capacité de généralisation du réseau) ou de sous apprentissage lorsque leur nombre est insuffisant.

D'autre part, nous savons que le nombre des paramètres croit linéairement avec le nombre des variables d'entrée du modèle (parcimonie). Il va falloir donc trouver un compromis entre les parcimonies et le sur ou le sous-apprentissage.

II.6.7. Choix de fonction de transfert :

La fonction de transfert neuronale, que l'on appelle aussi fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Là encore, il n'existe pas de méthode permettent de prévoir a priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats. Mais pour les MLP, il faut des fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement une fonction linéaire pour le neurone de la couche de sortie [60].

II.6.8. Estimation des paramètres ou apprentissage :

Pour les modélisations statiques au moyen des MLP, il s'agit de faire un apprentissage supervisé.

Le critère d'arrêt de l'apprentissage est souvent calculé à partir d'une fonction de cout, caractérisant l'écart entre les valeurs de sortie obtenues et les valeurs désirées. Ce qui permet un arrêt adéquat de l'apprentissage pour obtenir de bonnes performances de généralisation. L'obtention des paramètres architecturaux optimaux se fera par comparaison des performances obtenues pour différentes architectures de réseaux de neurones.

II.6.9. Validation et généralisation :

La validation consiste à tester le réseau après ou au cours de l'apprentissage avec des données proches des données utilisées lors de la phase de l'apprentissage. Les résultats de ce test permettront au modèle d'éviter la situation de sous ou sur apprentissage. En revanche la généralisation s'effectue avec des données tout à fait nouvelles et différentes de la base de données de départ. Elle permet de savoir si le réseau a développé une capacité de généralisation assez performante ou non [61].

II.7. Apprentissage des réseaux de neurones :

L'apprentissage est la propriété la plus intéressante des réseaux de neurones artificiels, c'est une étape de développement d'un réseau de neurone durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré.

L'apprentissage d'un neurone est le processus de détermination de ces poids synaptiques. Ce processus est progressif ou itératif ou les poids du réseau sont modifiés plusieurs fois avant d'atteindre leurs valeurs finales. Au niveau des algorithmes d'apprentissage, il a été défini deux grandes classes selon que l'apprentissage est dit supervisé ou non supervisé [55].

- **Apprentissage supervisé :**

Dans l'apprentissage supervisé la sortie désirée du réseau à une entrée donnée est connue à priori. L'apprentissage du réseau consiste alors à mesurer la différence entre son

comportement actuel et le comportement de référence (la sortie désirée) et corriger ses poids de façon à réduire cette erreur et obtenir le résultat désiré [55].

- **Apprentissage non supervisé :**

Dans l'apprentissage non supervisé, les données fournies au système d'IA ne sont ni étiquetées, ni classées, et les algorithmes du système traitent les données sans aucun entrainement préalable. La sortie dépond des algorithmes codés. L'introduction dans un système d'une approche d'apprentissage non supervisé est un moyen d'expérimenter l'intelligence artificielle [62].

II.8. Algorithme de rétro-propagation :

Dans le cas d'un apprentissage supervisé, des données sont présentées à l'entrée du réseau de neurones et ce dernier produit des sorties. La valeur des sorties dépend des paramètres liés à la structure du réseau de neurones : les connections entre neurones, fonctions de sommation et d'activation et les poids synaptiques [63].

En statique, la retro propagation du gradient est une méthode pour calculer le gradient de l'erreur pour chaque neurone du réseau de neurones, de la dernière vers la première couche. Cette technique utilise l'algorithme classique de correction des erreurs basée sur le calcul du gradient grâce à la retro propagation.

D'une façon générale, nous essayons d'obtenir du réseau une réponse préétablie comme correcte. On dispose pour cela d'une base de connaissance de type entrées / sorties désirées, on compare en suite la sortie de chaque neurone de sortie à la sortie attendu. On introduit une fonction d'erreur pour chaque sortie ei=si-di que l'on va chercher à minimiser en modifiant les poids du réseau [55].

L'algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur cherche les poids qui minimisent l'erreur quadratique moyenne (MSE) entre la valeur imposée et la valeur estimée par le modèle : [64]

$$\text{MSE} = \frac{1}{2}\sum_i (d_i - a_i)^2 \quad \textbf{(Eq II.7)} \text{ [64].}$$

Ou i : dimension de neurone.

Partie expérimentale

III.1. Introduction :

Les esters d'acides gras et de sucres sont des tensioactifs non ioniques dont la partie hydrophobe est une chaine grasse (apolaire) et la partie hydrophile (polaire). Leur synthèse est réalisée par voie chimique ou par voie enzymatique. L'utilisation d'enzymes pour catalyser les réactions de synthèse permet de cibler le site de réaction et aussi d'opérer dans des conditions plus douces, limitant ainsi les réactions secondaires. Les seuls contaminants présents suite à la synthèse enzymatique sont le sucre et l'acide gras résiduels [65]. L'optimisation de la synthèse des ester de sucre doit tenir compte de nombreux paramètre qui peuvent influer sur la réactivité du substrat et l'activité enzymatique. Notamment, la nature de l'enzyme, la température, le solvant, la quantité d'eau, le rapport molaire entres les substrats, le temps. Selon notre recherche bibliographique, nous avons opté une méthode basée sur l'approche du réseau de neurones pour optimiser la synthèse des tensioactifs.

Dans ce travail, nous avons, tous d'abord établi une base des données dans laquelle nous avons collecté à partir de la bibliographique les paramètres optimisés de la synthèse sucroester. Puis appliquée la modélisation neuronale des données optimisées statiquement.

III.2. Collection des données :

L'objectif de cette étape est de rassemblé un nombre de données plus suffisant pour construire une base de représentative de données, qui servira à l'apprentissage et au teste du réseau de neurones.

Cette base de données constitué l'entrée de réseau de neurones et par conséquence c'est elle qui détermine à la fois la taille du réseau, et les performances du système.

Pour notre application, nous avons utilisé les données de l'influence des paramètres de synthèse de tensioactif comptant 585 valeurs.

Nous avons travaillé avec les paramètres réactionnels pour prévoir le rendement :

- Input : concentration d'acide C_{ac} (mmol), activité de l'eau a_w, rapport molaire n_g/n_{ac}, température T (°C), temps de réaction t (h), vitesse d'agitation v_a (rpm), activité de lipase immobilisé a_i (UI).
- Output : rendement (%).

Tableau III.1: La base des données utilisée.

	Les entrées							La sortie
Les paramètres	C_{ac} (mmol)	A_w	V_a (rpm)	t (h)	a_i (UI)	T (°C)	n_g/ n_{ac}	R (%)
Min	0.5	0	400	2	1.25	25	0.2	0
Max	5	0.5	1200	19	2.7	60	1	65

III.3. Optimisation et conception du réseau de neurone :

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer deux bases de données, une base pour effectue l'apprentissage du réseau et l'autre pour la tester. Notons qu'il n'y a pas de règles pour la détermination de ce partage de manière quantitative. Dans la plupart du temps, le partage résulte souvent d'un compromis rendant compte du nombre de données dont on dispose pour effectuer l'apprentissage.

La base de données expérimentale est établie pour différents paramètre. Elle a été divisé au hasard en deux ensembles : un ensemble apprentissage et un ensemble de tests, constitués respectivement de 80%, 20%

L'objectif majeur de cette partie est de savoir quelle est la meilleure architecture qui peut être capable de traiter la base des données disponible pour la conception et l'optimisation d'un modèle neuronal. Les étapes d'élaboration d'un modèle neuronal par un programme Matlab sont reproduites sur la **Figure III.1**. L'architecture d'un réseau est optimisée pour minimiser l'erreur quadratique moyenne REQM (**Eq III.1**). En plus de la REQM, la qualité de modèle est évaluée par utilisation du coefficient de corrélation R (**Eq III.2**) [66, 67, 68].

$$REQM = \sqrt{\frac{\sum(y_{abs} - y_{pred})^2}{n}} \qquad \textbf{(Eq III.1)}. \quad [66].$$

$$R = \frac{\sum_1^n (y_{abs} - \overline{y_{abs}})(y_{pred} - \overline{y}_{pred})}{\sqrt{\sum_1^n (y_{abs} - \overline{y}_{abs})^2 (y_{pred} - \overline{y}_{pred})^2}} \qquad \textbf{(Eq III.2)} \quad [67].$$

Ou y_{abs}, y_{pred}, $\bar{y}_{abs}$ et $\bar{y}_{pred}$ représentent respectivement la valeur expérimentale, la valeur prédite, la valeur expérimentale moyenne et la valeur prédite moyenne.

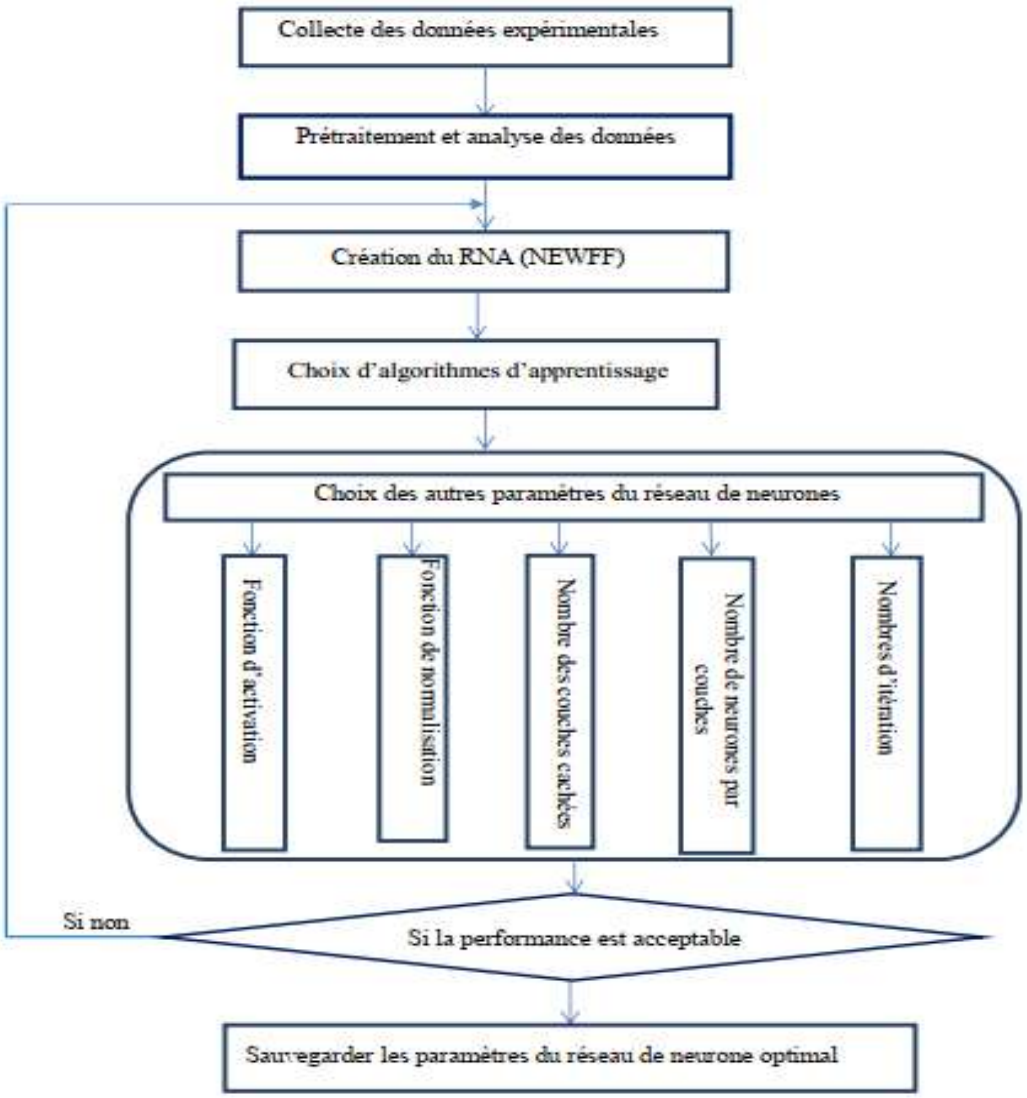


Figure III.1: Organigramme pour le développement et l'optimisation de L'architecture d'un RNFF [68].

La sélection de tous les paramètres qui ont décrit précédemment est déterminée par tâtonnement. Deux étapes ont été suivies : la première consiste à tester les paramètres fondamentaux tels que l'algorithme d'apprentissage. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet de la fonction d'activation, de quelque fonction de normalisation et de l'effet de nombre de neurones / nombres de couche cachées.

A. Effet de l'algorithme de l'apprentissage :

Le choix de l'algorithme d'apprentissage est une étape importante et compliquée. Pour suivre l'effet de la variation de l'algorithme d'apprentissage, on utilise plusieurs algorithmes qui sont cités dans le **tableau III.2.**

Tableau III.2 : Les codes de différentes fonctions d'apprentissage utilisés.

L'algorithme	Code Matlab	Acronyme
Levenberg-Marguardt	Train LM	LM
Scaledconjugate Gradient	Train SCG	SCG
Régularisation baysienne	Train BR	BR
Resilient Back propagation	Train RP	RP
BFGC quassi-Newton	Train BFG	BFG

Les résultats d'apprentissage sont représentés sur la **Figure III.2**. 10 essais ont été employés pour les cinq algorithmes. On constate que l'algorithme d'apprentissage qui donne la meilleure performance en termes de la REQM minimale est l'algorithme de Régularisation baysienne (BR).

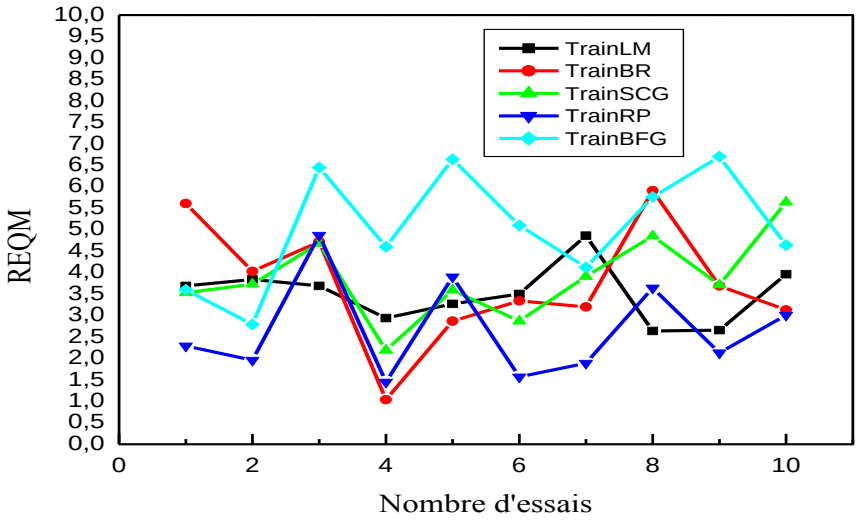


Figure III.2 : Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM.

B. Effet de la fonction d'activation :

Pour trouver la fonction d'activation pour la couche cachée qui donne une erreur quadratique moyenne minimale, deux fonctions d'activation ont été appliquées (logsig et tansig). **La figure III.3** présente la variation de l'erreur quadratique moyenne (REQM) pour le test des deux fonctions d'activation.

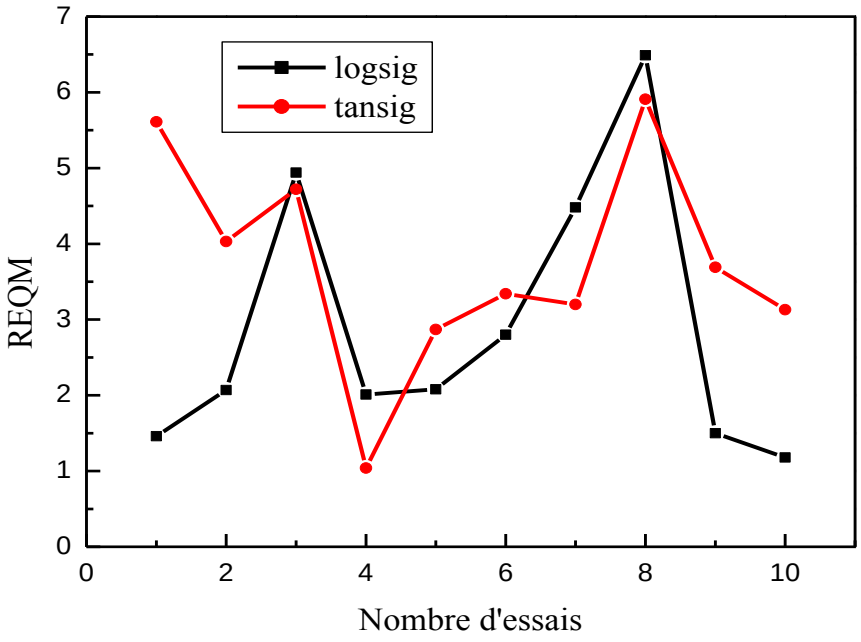


Figure III.3 : Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones.

La fonction d'activation qui a été choisie pour les couches cachées est tan- Sigmoïde et la fonction identité purelin pour la couche de sortie. Ces deux paramètres sont très utilisés pour les réseaux de neurones de type MLP [69, 70, 71].

C. Effet de la normalisation :

La normalisation devient dans la plupart des cas une exigence pour la matrice des entrées, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïde dans les modélisations statiques. De plus, la normalisation accélère la convergence du réseau pendant l'apprentissage et augmente son efficacité de généralisation [72].

Vue la grande différence qui existe entre les valeurs des entrées de notre système [P_{min}=0, P_{max}=1200], nous avons procédé à une normalisation primaire des entrées avant de réaliser une normalisation par les fonctions disponibles dans MATLAB. Une étude de leurs

effets sur la performance du modèle neuronal a été accomplie. La normalisation est réalisée par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd [73]. Ces fonctions suivent les formules illustrées dans le **Tableau III.3** ci-dessous.

Tableau III.3 : Les algorithmes de normalisation

	Code en Matlab	L'algorithme
Méthode des minimales et maximales (MMM)	Mapminmax	$y = y_{min} + (y_{max} - y_{min}) * \frac{(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})}$
Méthode de la moyenne et de la déviation standard (MMDS)	Mapstd	$y = y_{moy} + (x - x_{moy}) * (\frac{y_{std}}{x_{std}})$

Ou :

- Y : est la valeur normalisée
- X : est la valeur originale
- Std: Ecart type pour chaque rangée de Y ou X.

L'effet de normalisation sur la convergence du modèle neuronale est représenté sur la **Figure III.4.** Cette dernière montre que la méthode MMDS a un effet très remarquable sur les performances d'un réseau de neurones en termes d'erreur quadratique moyenne REQM.

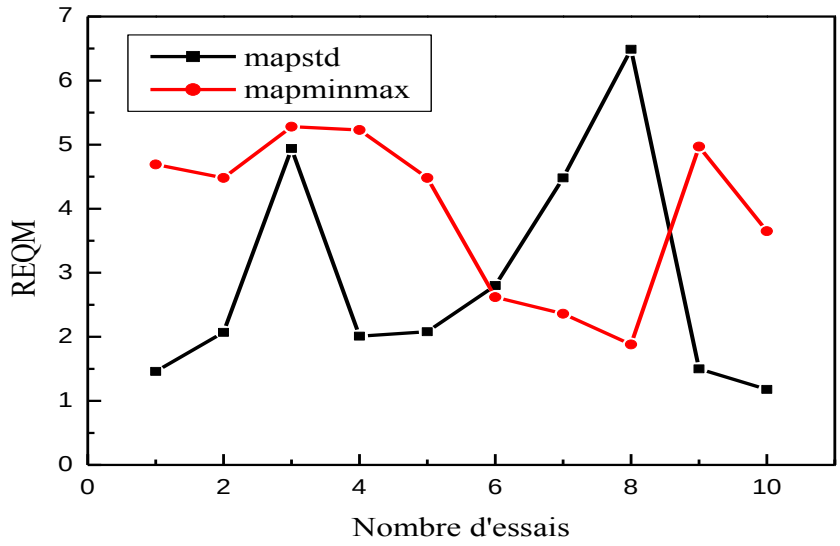


Figure III.4: Effet des méthodes de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes de la REQM.

D. Effet de nombres de neurones :

En commençant par le réseau de neurones avec une seule couche cachée, le nombre de neurones a été varié de 2 à 25. Il a été constaté que le RNA avec 7 neurones dans la couche cachée, nous permet d'obtenir une REQM minimale, mais ce n'est pas suffisant d'où la nécessité d'ajouter une deuxième couche cachée.

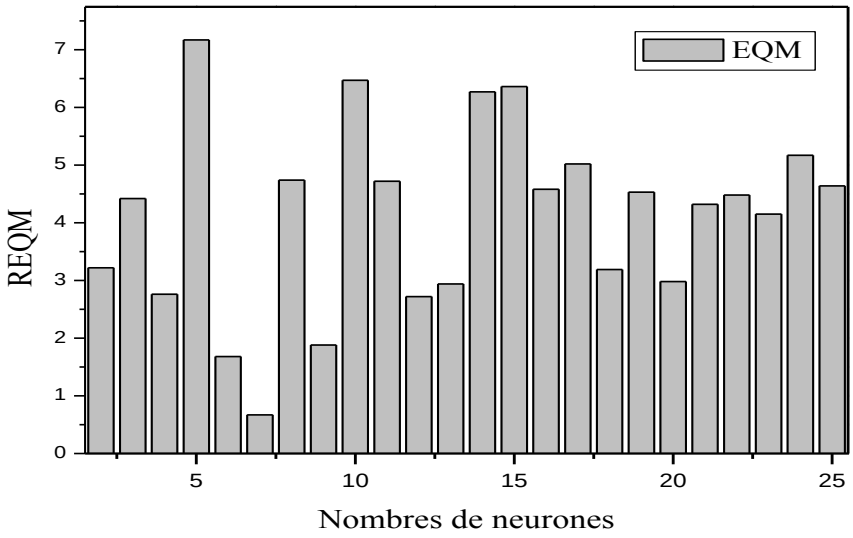


Figure III.5: Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

E. Effet du nombre de couches cachées :

La structure du réseau de neurones a été modifiée en intégrant une deuxième couche cachée. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure III.6**. Où on remarque aucune amélioration au niveau de l'erreur quadratique moyenne.

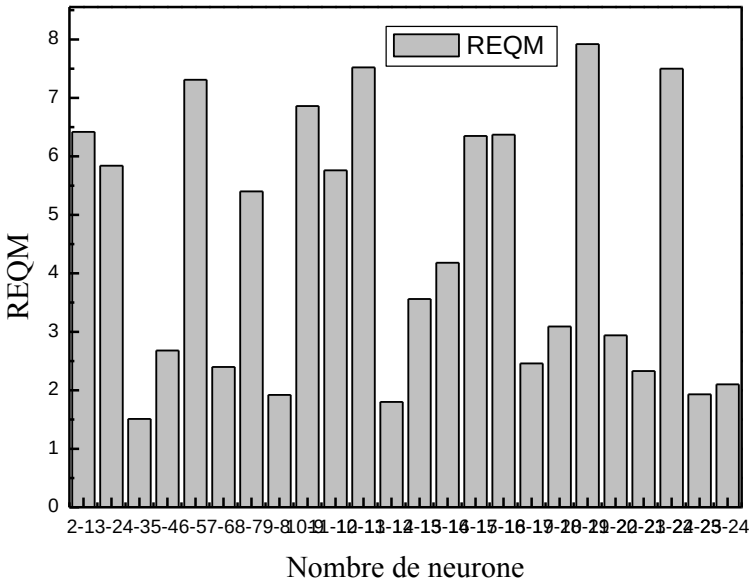


Figure III.6 : Performance du réseau de neurone à deux couches cachées en termes de la REQM minimal.

Donc on y obliger de garder le meilleur résultat obtenu par une seule couche cachée.

III.4. Résultats et discussion :

III.4.1. Résultats d'optimisation :

Une fois que l'apprentissage est réalisé, les réseaux sont testés sur de nouveaux jeux d'entrée/sortie qui forment la base de généralisation. Cette étape permet de vérifier le comportement des réseaux sur des cas des paramètres non utilisés dans la base d'apprentissage. Un nombre considérable d'essais et de temps de calcul a été investi dans l'optimisation de la topologie du réseau pour. L'architecture optimale du réseau obtenu est présentée dans le **Tableau III.4**

Tableau III.4 : structure de réseau de neurones optimisé.

Type de réseau	MLP	
Couche	Nombres de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrées	8	
1er Couche cachée	7	Sigmoïde Tangente Hyperbolique (Fonction de Tansig)
Couche de sortie	1	Linéaire (Fonction purelin)
L'algorithme d'apprentissage	Rétropropagation de Régularisation Baysienne (Fonction trainbr)	

III.4.2. Expressions mathématiques de modèle obtenu :

L'architecture du réseau neurone optimisé est représentée schématiquement sur la **Figure III.7** ci-dessous

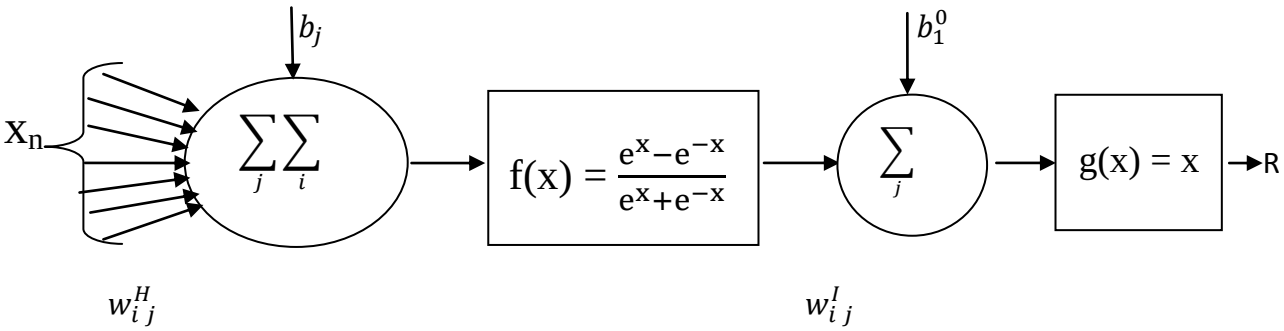


Figure III.7 : L'architecture du réseau de neurone.

L'expression mathématique du modèle obtenu est donnée ci-après :

$$R(\%) = g(x) = g\left(\sum_{j=1}^{7} u_1 w_{ij}^I + b_1^0\right) = \sum_{j=1}^{7} u_1 w_{ij}^I + b_1^0 \qquad \textbf{(Eq III.3).}$$

$$U_1 = f\left(\sum_{j=1}^{8} x_n w_{1j}^H + b_j\right) = \frac{e^{\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^H + b_j} - e^{-\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^H + b_j}}{e^{\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^H + b_j} + e^{-\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^H + b_j}} \qquad \textbf{(Eq III.4).}$$

En remplace (**Eq III.4**) dans (**Eq III.3**) :

$$R(\%) = \sum_{j=1}^{7} w_{ij}^{I} \left[\frac{e^{\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^{H} + b_j} - e^{-\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^{H} + b_j}}{e^{\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^{H} + b_j} + e^{-\sum_{j=1}^{8} x_n w_{ij}^{H} + b_j}} \right] + b_1^0 \qquad \textbf{(Eq III.5).}$$

X_n représentent les entrés.

w_{ij}^{I} représente les poids qui relient les entrés aux « j » neurones de la couche cachée.

b_j sont des biais des poids relient les entées aux « j » neurones des la couche cachée.

w_{ij}^{H} représente les poids « j » neurones de la couche cachée allons vers la sortie.

b_1^0 sont les biais des poids de couche cachée.

R est la sortie désirée (le rendement dans le cas de notre étude).

Les matrices des poids et biais de notre réseau optimisé sont représentés dans le **Tableau III.5 :**

Tableau III.5 : Les matrices des poids et biais

j	w_{1j}^{I}	$w_{2,j}^{I}$	$w_{3,j}^{I}$	$w_{4,j}^{I}$	$w_{5,j}^{I}$	$w_{6,j}^{I}$	$w_{7,j}^{I}$	$w_{8,j}^{I}$	b_j
2	0.0479	0.2688	-0.1295	-0.1295	-0.0906	-0.2204	-0.0413	-0.0228	0.0377
3	-0.7871	-1.3432	0.2780	0.2780	-0.7760	0.0108	0.8174	0.2481	-0.7834
4	-0.0479	-0.2688	0.1295	0.1295	0.0906	0.2204	0.0413	0.0228	-0.0377
5	-0.0479	-0.2688	0.1295	0.1295	0.0906	0.2204	0.0413	0.0228	0.0377
6	0.0479	0.2688	-	-	-	-	-	-	0.0377

			0.1295	0.1295	0.0906	0.2204	0.0413	0.0228	
7	-0.1755	0.6800	-0.0093	-0.0095	-0.2969	0.1453	0.7308	0.0224	0.3068
8	-0.0479	-0.2688	0.1295	0.1295	0.0906	0.2204	0.0413	0.0228	-0.0377

$w_{1,2}^H$	$w_{1,3}^H$	$w_{1,4}^H$	$w_{1,5}^H$	$w_{1,6}^H$	$w_{1,7}^H$	$w_{1,8}^H$
-0.4444	-1.3336	0.4444	0.4444	-0.4444	0.9484	0.4444

b_1^0
-0.2352

III.4.3. Utilisation de réseau obtenu pour la prédiction :

Dans cette partie nous avons voulu tester une fois de plus, les performances du modèle neuronale optimisé exprimé par l'équation mathématique (**Eq III.5**). Les valeurs prédites de ce réseau sont représentées graphiquement sur la **Figure III.8**.

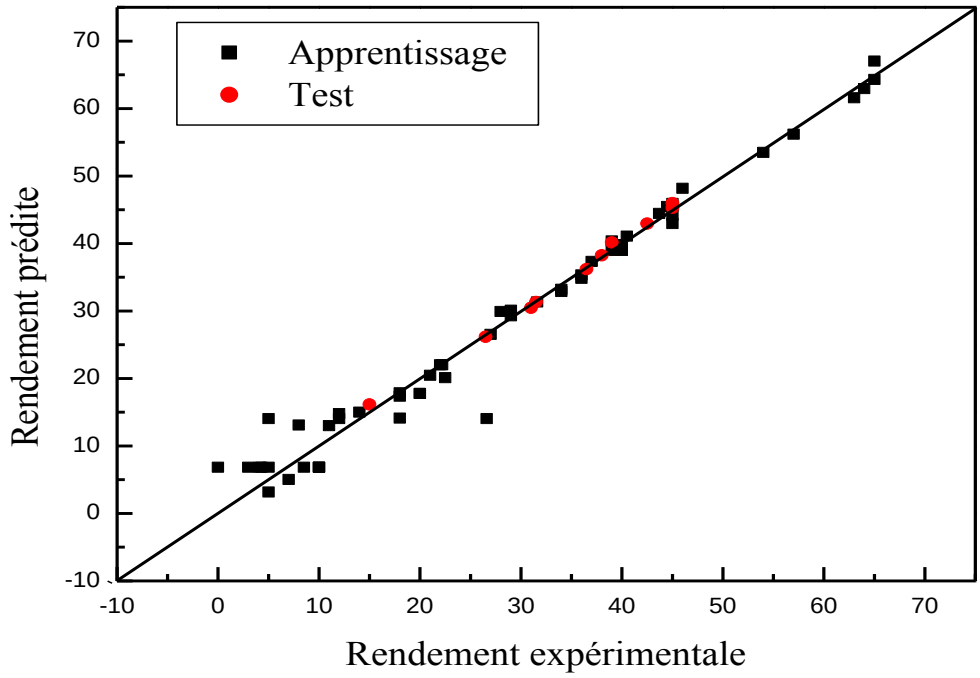


Figure III.8 : résultat de la prédiction de rendement.

La **Figure III.8** montre une corrélation acceptable entre les valeurs expérimentales et prédites par le modèle. De plus, la qualité du modèle (robustesse et pouvoir prédictif) est estimée par les coefficients caractéristiques reportés par la suite.

III.4.4. Validation du modèle obtenu :

Afin de détermine la qualité d'un modèle, différentes indicateurs statistiques sont employés. Une validation externe a été faite pour vérifier le pouvoir prédictif d'un modèle. Les résultats de la validation externe et les autres paramètres statiques utilisés pour la validation du modèle sont résumés dans le **Tableau III.6** :

Tableau III.6 : Les résultats de la validation.

indicateurs	$R^2_{adjusté}$	Q^2_{F1}	R_{test}	R_{global}	$REQM_{test}$	n_{app}	n_{test}
Notre modèle	0.9960	0.9965	0.99773	0.9874	0.67	55	10

Les formules de ces indicateurs sont listées par les équations suivantes : [74]

$$Q^2_{F1} = \frac{\sum_{i=1}^{nEXT}(\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^{nEXT}(y_i - \bar{y}_{tr})^2} \qquad \textbf{(Eq III.6).}$$

n est le nombre de molécule du jeu de données entiers.

n_{tr} est le nombre de molécule du jeu d'entrainement.

n_{EXT} est le nombre de molécule du jeu de validation.

$\hat{y}_i$ est la propriété calculée pour la molécule i.

y_i est la propriété expérimentale pour la molécule i.

$\bar{y}$ est la moyenne de la valeur expérimentale TR pour l'ensemble d'entrainement.

$$R^2_{adjusté} = \sqrt{1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \sum_i \frac{\hat{y}_i}{n})^2}} \qquad \textbf{(Eq III.7).}$$

n est le nombre de molécules du jeu données considéré.

y_i est la valeur expérimentale pour la molécule i.

$\hat{y}_i$ est la valeur calculée pour la molécule i.

Plus la valeur de $R^2_{adjusté}$ sera proche de 1 (cas idéal) et plus les valeurs prédites et observées sont corrélées. Cet indicateur est utile pour évaluer de la qualité statique d'un modèle indépendamment à la valeur de l'erreur et de son interprétation physique.

n_{app} nombre des paramètres dans l'ensemble de l'apprentissage.

n_{test} nombre des paramètre dans l'ensemble de test.

$REQM_{test}$ la racine de l'erreur quadratique moyenne de l'ensemble de test.

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est utilisé des outils autant théoriques que pratique pour l'optimisation et modélisation de la synthèse enzymatique d'un tensioactif non ionique de type sucroester. Ce processus enzymatique dépend plusieurs paramètres. Pour cela les effets directs des différents facteurs sur l'avancement de la réaction précitée sont étudiés à l'aide de la méthodologie des réseaux de neurones artificiels.

Cette méthode de modélisation par réseaux de neurones artificiels fait partie de nouvelles techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle ou des sciences cognitives et elle permet de développer des modèles assurant la corrélation et la prédiction de rendement.

Pour atteindre cet objectif, nous avons élaboré une base de données de 8 entrés et une seule sortie pour 65 expériences effectuée. On collecte cette base de données pour la modélisation.

Pour la recherche de la topologie du réseau de neurone optimal nous avons adopté la stratégie d'erreur, une architecture neuronale ont été optimisées pour avoir la topologie finale de :{8 :7 :1} permettre de prédire le rendement de synthèse enzymatique.

Les résultats obtenus montrent que le modèle neuronal a une capacité de prédiction acceptable, cette dernière est testée par plusieurs paramètres statistique comme : REQM de 0.6 et R= 0.9.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons traiter les conclusions suivantes :

- La modélisation par réseau de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales, donc la qualité et la quantité des données décide de l'exactitude et la robustesse du modèle.
- Les réseaux de neurones sont des outils statistiques, qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points comme toute méthode statistique.
- De nombreux facteurs vont intervenir sur la capacité prédictive de chaque modèle élaboré. Nous citons les plus importants selon notre étude :

- La taille de la base de données.

- La méthode statistique de sélection des descripteurs les plus pertinents.
- Et finalement les propriétés du réseau de neurones optimisé.

En fin, tout en estimant avoir atteint l'objectif tracé pour cette étude, de nombreuses voies de recherche ont émergé. Ces perspectives concernent plus particulièrement la prédiction de rendement par l'utilisation des autres descripteurs descriptifs aux molécules.

Références bibliographiques :

[1] : A) V. M. Balco, A. L. Paiva, F. X. Malcata, *Enzyme Microb. Technol.* 1996, 18, 392. B) A. E. Ivanov, M. P. Schneider, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* 1997, *3*, 303.

[2] : Alain le Hir et All (2009). Pharmacie galénique : Bonnes pratiques de fabrication des médicaments. 9e édition. Elsevier Masson.

[3] : Talbi Z « Extraction de pollution organique et métallique par tensioactifs biodégradables et liquide ionique », thèse de doctorat, université d'Oran-Mohamed-Boudiaf, (2007).

[4] : VANDEPUTTE, Jacky. Les agro-tensioactifs. *Lipochimie*, 2012, vol.12, n°2, pp. 133-137.

[5] : Jean-Luc W. « Aperçu sur les biotensioactifs et les biosolvants », document Valbiom-Gembloux Agro-Bio Tech, (2012).

[6] : Pierrat N, « Préparation d'émulsion par inversion de phase induite par agitation », thèse de doctorat d'état en pharmacie, université Henri Poincaré Nancy 1, France, (2010).

[7] : Myers D (2006). Surfactant Science and Technology. 3e edition . Canada : John Wiley. Pp.47-78.

[8] : Ono Y., Shikata T.J. Physical Chem. (2005), 109, 7412-7419.

[9] : Rosen M. Surfactants, and Interfacial Phenomena, J. Wiley (2004).

[10] : Ross J., Miles Am G. D. Soc.For Testing Materials, Method D1173-53, Philadelphia, (1953).

[11] : Koltalo Portet F., Desbene P. L., Treiner C.. Colloid Interf. Sci. (2003), 261, 40-44.

[12] : Farn.R.J « Chemistry and Technology of surfactants », Wiley-Blackwell, (2006).

[13] : Raison-Peyron N (2011). Progrès en Dermato-Allergologie. Montpelier. Edition John Libbey.

[14] : M-C .Martini (2008). Cosmétologie : BTS Esthétique-Cosmétique. 2e édition. Elsevier Masson SAS.

[15] : Tharwat F. Tadros (2005). Applied surfactant : Principales and Applications. Germany : Wiley-VCH Verlag. Pp.2-14.

[16] : Damez C., Transformation d'agro-ressources régionales et étude de leurs propriétés amphiphiles, thèse de doctorat, université de Reims Champagne-Ardenne, 2006.

[17] : Katritzky, A. R. ; Pacureanu, L. M. ; Slavov, S. H. ; Dobchev, D. A. ; Karelson, M. Ind. Eng. Chem. Res. 2008, 47, 9687-9695.

[18] : Mukerjee, P. and K.J. Mysels, Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems. 1971 : U.S. National Bureau of Standards ; for sale by the supt. Of Docs., U.S.Govt. Print. Off.

[19] : Holmoberg, K. ; Jonsson, B. ; Kronberg, B. ; Lindman, B. John Wiley et Sons Ltd ; (2003).

[20] : Dupeyerat, M. Propriétés physico-chimiques spécifiques des agents des surface-Mesure de quelque grandeurs physiques caractéristiques, dans Agents de surface et émulsions (les systèmes dispersés, I), Eds. Puisieux, F. et seiller, M., Galenica 5, Technique et Documentation Lavoisier, 1983, p 51.

[21] : Neto V., Nouvelle méthodes d'élaboration de tensioactif glycosylés par métathèse croisée et cycloaddition 1,3-dipolaire, Thèse de doctorat, Université de limoges, 2007.

[22] : Klevens, H. B. J. Am. Oil Chem. Soc. 1953, 30, 74-80.

[23] : Ho Tan Tai, L. Détergents et produits de soins corporels, Dunod, paris, 1999.

[24] : Ray, A. ; Némety, G. J. Am. Chem. Soc. 1971, 93, 6787-6794.

[25] : Rosen, J. M. Surfactant and interfacial phenomena, 3rd ed., J. Wiley et Sons, Inc. (Hoboken), 2004.

[26] : D. Balzer et H. Lùders, Nonionic surfactant Alkyl Polyglucosides, vol. 91, surfactant science series, Marcel Dekker, 2000.

[27] : Griffin, W. C. J. Soc. Cosmet. Chem. 1949, 1, 311-326.

[28] : Davies, J. T. ; Rideal, E. k. Interfacial Phenomena 2nd ed., Academic Press : New York, 1963, p371-374.

[29] : Lu B., Evaluation of Physico-chemical Properties of Biorefinery-derived Amphiphilic Molecules and their Effects on Multi-scale Biological Models, Thèse de doctorat, Université de technologie de Compiègne, 2016.

[30] : Armstrong N.A, Haines-Nutt RF. J. Pharm. Pharmacology, 24, 135-136; (1972).

[31] : Chabni M., Etude de la stabilité physique des systèmes dispersés, thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.

[32] : Corti, M. ; Minero, C. ; Degiogio, V. J. Phys. Chem. 88, 309-317 ; (1984).

[33] : Quina, F. H. ; Hinze, W. L. Eng. Chem. Res. 38, 4150-4168 ; (1999).

[34] : Poehnlein Martin Stefan M. Sc., Investigations on the Enzymatic Synthesis of Novel Glycolipids, Thèse de doctorat, 2014.

[35] : Thanongsak Ch., Synthesis of sugar esters and fatty acid methyl esters from palm oïl and palm fatty acid distillates by two bacterial lipases, thèse de doctorat, Université de Songkla, 2007.

[36] : Gumel A. M., Annuar M. S. M., Heidelberg T. et Chisti Y., Lipase mediated Synthesis of sugar fatty acid ester, Proess Biochemistry, 46(11), 2079-2090, 2011.

[37] : Matev G., Petkova N., vrancheva R., Ivanov I., Pavlov A. and Denev P., Characterization and Application of Sucroesters as Antimicrobial Agent, Université of Plovdiv « Paaisii Hilendarksi », Scientific Studies-Chemistry, p. 1-7, ISSN 0204-5346, 2014.

[38] : Malcata F. X., Reyes H. R., Garcia H. S., Hill C. G. J. et Amundson C. H., Kinetics and Mechanisms of Reactions Catalyzed by immobilized lipases, (1992), Enzyme Microb. Technol., 14, june, 426-446.

[39] : Guillardeau, L., Montet, D., Khaled, N., Pina, M. et Graille, J., Fructose Caprylate Biosynthesis in a Solvent free Meduim, (1992), Tenside Surf. Det., 29, 5, 342-344.

[40] : Carrea G., Riva S., Secundo F. et Danieli B., Enzymatic Synthesis of Various l'-O-Sucrose and l-O-Fructose Esters, (1989), J. Chem. Soc. Perkin Trans., 1, 1057-1061.

[41] : Sabeder S., Habulin M. and Knez Z., Lipase-catalyzed synthesis of fatty acid fructose esters, journal of Food Engineering, 77, 880-886, 2006.

[42] : Klibanov, A.M. « Improving enzymes by using them in organic solvants ». Nature 409 (2001), 6817, 241-246.

[43] : Tarahomjoo S. and Alemzadeh I., Surfactant production by an enzymatic method, Enzyme and Microbial Technology, 33, 33-37, 2003.

[44] : Dixon M. et Webb E.C.-Enzymes. Academic Press, New-York, (1979).

[45] : Ki Ppeum Lee and Hyung Kwoun Kim, Antibacterial Effect of fructose Laurate Synthesized by Candida antartica B Lipase-Mediated Transesterification, J. Microbiol Biotechnol., 26(9), 1579-1585, 2016.

[46] : Yao P-j., Huang G-J., Yan W., Zhang X., Li Q. and Wei Y-A., Lipase-Catalyzed Synthesis and Characterization of 6-O-(11-Dodecenoic)-glucose Ester in Ionic Liquids, Advances in Chemical Engineering and Science, 2, 204-211, **2012**

[47] : Husson E., Synthèse de dérivés fonctionnels de petits peptides par voie enzymatique. Université de paris, 2008.

[48] : Kheder F., Production et purification d'acide férulique estérases. Application à la synthèse d'esters phénoliques, thèse de doctorat, INPL, University Nancy, 2007**.**

[49] : Yoo I. S., Park S. J. and Yoon H. H., Enzymatic Synthesis of Sugar Fatty Acid Esters, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 13,1, 1-6, 2007.

[50] : Virginie Neto, thèse de doctorat, Université de Limoges, France ; 2007.

[51] : A. Schmitt, B. Le Blanc, M.-M. Corsini, C. Lafond and J. Bruzek, « Les réseaux de neurones artificiels », Bulletins et mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris [Online], 13 (1-2) 2001, Online since 14 January 2010, connection on 27 February 2020.

[52] : Abderrahim Hemamouche « L'apport de l'analyse de texture et des réseaux de neurones dans cartographie de l'utilisation du sol en milieu urbain (Cas de la ville de Sherbrooke) », Mémoire de Maitrisées sciences (M. SC.), Université de Sherbrooke Québec Canada, 2006.

[53] : Slama Hachemi, « Etude comparative des méthodes d'extractions des paramètres pour la Classification des Textures », Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2018.

[54] : Berramdane Nour El houda, « contribution à l'étude des infiltrations dans la digue du barrage en terre par la méthode des réseaux e neurones artificiels. », Mémoire de Master, Ecole National Supérieure D'hydraulique-Arbaoui A, Janvier 2018.

[55] : Houacine Noura, Khelifa Nadia, « Classification des textures par les réseaux de neurones convolutifs », Mémoire de master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2018.

[56] : Claude TOUZET, « les Réseaux de Neurones Artificiels –Introduction au Connexionnisme-Cours, Exercices et Travaux Pratiques », Juillet 1992.

[57] : El Mahdi Brakni, « réseau de neurone artificiel appliqués à la méthode électromagnétique transitoire infini TEM », Université du Quebec en Abitibi-temiscamingue, Mai 2011.

[58] : Othmani Marabout Farouk, « Utilisation des réseaux de neurones dans l'estimation des paramètres de la distribution Ki-2 Non centrale Gamma ». Mémoire présenté pour l'obtention du diplôme de magister en Electronique université de Mentouri-Constantine, 2005.

[59] : A Duprat, Towards a principled methodology for neural network design and performance Evaluation in QSAR ; Application to the prediction of logP, journal of chemical information a computer sciences. 38 (2002) 586-594.

[60] : G. Dreyfus, J. –M. Réseaux de neurones, méthodologie et applications, Eyrolles Édition, 2004.

[61] : G. Dreyfus, Réseaux de neurones : maintenant il faut y aller, mesures pp-699, 1998.

[62] : https://www.lemagit.fr/definition/Apprentissage-non-supervise.

[63] : http://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9tropropagation_du_gradient.

[64] : Slama Hachemi, « Etude comparative des méthodes d'extraction des paramètres pour la classification de textures », Mémoire Master, Université Mohamed Khider Biskra, 2018.

[65] : Cao L., Borscheuer U T., Schmid RD. Lipase-catalysed solid-phase synthesis sugar ester IV: selectivity of lipase towards primary and secondary hydroxyl group carbohydrates. Biocatal. Biotransform. (1998), 16, 249–257.

[66] : Tropsha, A., P. Gramatica, and V.K. Gombar, The Importance of Being Earnest: Validation isthe Absolute Essential for Successful Application and Interpretation of QSPR Models. QSAR &Combinatorial Science. 22(1) (2003)69-77.

[67] : G. Schüürman, External Validation, Prediction employing the predictive squared correlationcoefficient - test set activity mean vs. training set activity mean. Journal of ChemicalInformation and Modelling. 48 (2008) 2140-2145.

[68] : V. Consonni, D. Ballabio, and R. Todeschini, Comments on the Definition of the Q2 Parameterfor QSAR Validation, Journal of Chemical Information and Modelling. 49(7) (2009)1669-1678.

[69] : T. P. Vogl, J. K. Mangis, A. K. Rigler, W. T. Zink, D. L. Alkon, Accelerating the Convergence of the Back propagation Method, Biological Cybernetics. 59(1988) 257-263.

[70] : T. Hagan, H.B. Demuth, M. H. Beale, Neural Network Design, PWS Publishing, Boston, MA(1996).

[71] : G.Dreyfus, J.M.Martinez, M.Samuelides, M. B.Gordon, F.Badran, S.Thiria, L.Herault, Réseaux de neurones : Méthodologie et applications, Editions Eyrolles, Paris, 2002.

[72] : M. Krea, Synthèse de nouveaux matériaux filmogènes à base des chaines de PSI, caractérisation de leurs propriétés de perméation pour la séparation de composés organiques à partir de mélanges gazeux, université de Saad Dahlab de Blida, Département de génie des procédés, 2005.

[73] : Howard Demuth, Mark Beale, Neural Network Toolbox for Use with MATLAB, 2002.

[74] : N. Chirico, P. Gramatica, Real External Predictivity of QSAR models. Part 2. New Intercomparable Thresholds for Different Validation Criteria and the Need for Scatter Plot Inspection, Journal of Chemical Information and Modelling. 52(8) (2012) 2044-2058.