REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie chimique

Thème

Modélisation neuronale du système calco-carbonique pur

Présenté par :

BELLATRECHE Ikram

Proposé et dirigé par :

Dr. BOUKHEKHAL Asmaa

Dr. FERGANI Zineb

Promotion 2023


بسم الله الرحمن الرحيم
وَمَا تَوْفِيقِي إِلَّا بِاللَّهِ
عَلَيْهِ تَوَكَّلْتُ وَإِلَيْهِ أُنِيبُ
صدق الله العظيم
سورة هود
٨٨
إبراهيم | مصطفى مصري

Résumé :

Le tartre composé principalement du carbonate de calcium $CaCO_3$, constitue l'un des principaux problèmes des eaux. Ainsi, l'utilisation des anti-tartres peut être efficace mais elle engendre des effets indésirables vis-à-vis l'environnement, l'économie et l'énergie consommée.

Dans cette étude nous nous intéressons à la précipitation du carbonate de calcium $CaCO_3$ dans une eau calco-carbonique pure. L'objectif attribué à ce travail est de modéliser l'équilibre calco-carbonique de l'eau en fonction de la température, le pH, le titre calcique TCa et la conductivité de l'eau par réseau de neurones artificiels (RNA). Un modèle neuronal RNA caractérisé par une structure de quatre neurones a été utilisés dans la couche d'entrée correspondant aux quatre paramètres d'entrée (la température, le pH, le titre calcique et la conductivité), onze neurones dans la couche cachée et un seul dans la couche de sortie correspondant à la sursaturation par rapport au carbonate de calcium. L'algorithme d'apprentissage (BFGS) a été appliqué. Les fonctions de Transfert (tanh) et (exp) sont utilisés respectivement pour la couche cachée et la couche de sortie. Le meilleur partage de la base de de données était de 60%, 20% et 20% pour l'apprentissage, le test et la validation, respectivement du modèle. Le RNA optimal a donné de bons coefficients de corrélation de 0,913; 0,992 et 0,908 pour l'apprentissage, le test et la validation. Ces résultats montrent que le modèle proposé est capable de prédire avec précision le système calco-carbonique dans le but de prévoir le risque d'entartrage afin de le prévenir.

Mots clés : Equilibre calco-carbonique, Modélisation, Réseaux de Neurones, Entartrage, Carbonate de calcium, Sursaturation.

الملخص

الكلس المكون بشكل رئيسي من كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ هو مشكلة المياه الرئيسية. وبالتالي ، يمكن أن يكون استخدام مثبطات الحجم فعالاً ولكنه يولد تأثيرات غير مرغوب فيها تجاه البيئة والاقتصاد والطاقة المستهلكة.

نحن مهتمون في هذه الدراسة بترسيب كربونات الكالسيوم $CaCO_3$ في مياه كربونية كلسية نقية. الهدف المخصص لهذا العمل هو نمذجة توازن الكالسيوم والكربون في الماء كدالة لدرجة الحرارة، ودرجة الحموضة ، ومحتوى الكالسيوم TCa وموصلية الماء عن طريق الشبكة العصبية الاصطناعية (ARN). تم استخدام نموذج عصبي يتميز ببنية مكونة من أربعة خلايا عصبية في طبقة الإدخال المقابلة لمعلومات الإدخال الأربعة (درجة الحرارة ، ودرجة الحموضة ، ومعيار الكالسيوم ، والتوصيل) ، وأحد عشر خلية عصبية في الطبقة المخفية وواحد في طبقة الإخراج المقابلة للتوازن الكلسي-الكربوني. تم تطبيق خوارزمية التعلم (BFGS). يتم استخدام وظيفة النقل (tanh) و (exp) على التوالي للطبقة المخفية وطبقة الخروج. تم استخدام 60٪ و 20٪ و 20٪ من مجموعة البيانات لتدريب النموذج والاختبار والتحقق من الصحة على التوالي. تم العثور على ارتباط جيد بين قيم توازن الكالسيوم والكربون (0.913 ؛ 0.992 ؛ 0.909) للتعلم والاختبار والتحقق من الصحة. تظهر هذه النتائج أن النموذج المقترح قادر على التنبؤ بدقة بنظام الكالسيوم والكربون من أجل منع مخاطر التشبع.

الكلمات المفتاحية : التوازن الكلسي الكربوني, نمذجة ، شبكات عصبية, الترسيب, كربونات الكالسيوم, التشبع.

Abstract

Scale, composed mainly of calcium carbonate $CaCO_3$, is one of the main water problems. Thus, the use of scale inhibitors can be effective but it generates undesirable effects on the environment, the economy and the energy consumed.

In this study we are interested in the precipitation of calcium carbonate $CaCO_3$ in pure calco-carbonic water. The objective assigned to this work is to model the calcium-carbon balance of water as a function of temperature, pH, calcium content TCa and water conductivity by artificial neural network (ANN). A neuronal model characterized by a structure of four neurons was used in the input layer corresponding to the four input parameters (temperature, pH, calcium titer and conductivity), eleven neurons in the hidden layer and one in the output layer corresponding to the sursaturation. The learning algorithm (BFGS) was applied. The Transfer functions (tanh) and (exp) are used respectively for the hidden layer and the output layer. 60%, 20% and 20% of the data set were used for model training, testing and validation respectively. Good correlation coefficients values were obtained : 0.913; 0.99 and 0.908 for learning, testing and validation. These results show that the proposed model is able to predict accurately the calcium-carbon system in order to prevent the risk of scaling.

Key word: Calco-carbonic equilibrium, modeling, neural network, Scaling, Calcium carbonate, Supersaturation.

Remerciement

*« **La connaissance est la seule chose qui s'accroît lorsqu'on la partage** »*

*Je tiens à remercier en premier lieu **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail.*

L'occasion m'est offerte de remercier ici, les enseignants qui nous feront l'honneur de faire partie du jury chargé de juger ce travail :

Dr. M. REKAIK** et **Dr. A. BELGHAIT

*Ce travail a été réalisé sous la direction de **Dr. A. BOUKHEKHAL**, et **Dr Z. FERGANI** Maîtres conférences au Pôle Universitaire Yahia Farès de Médéa « Ouezra », qu'elles trouve l'expression de ma profonde reconnaissance pour leur compétence, leur grande disponibilité, leurs encouragements, leurs précieux conseils et la confiance qu'elles m'ont donné. C'est une chance inouïe d'avoir eu l'occasion de travailler sous leur direction.*

J'adresse aussi mes plus vives reconnaissances à tous mes enseignants du département de génie des procédés et de TCT pour la formation qu'ils nous ont donné pendant mes études universitaires en particulier :

Pr. Laidi M, Pr.TRIKI Z, Dr.AMARI M, Dr. TABLENNEHAS M, Dr.BOUZEFRANE M, Mme.GASMI A, Pr KREA, Dr. LETRREUCH H, Dr. FERGANI Z et Pr. KHAOUANE L.

Je remercie tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, directement ou indirectement, à la réalisation de ce mémoire.

DEDICACES

C'est avec une profonde et sincère gratitude que je dédie ce travail à :

L'homme de ma vie, ***papa*** *que j'aime. A la lumière de mes jours,* ***Maman*** *que j'adore, qui sont mon exemple éternel, mon soutien moral et ma source de joie et de bonheur, la source de mes efforts, la flammede mon cœur, ma vie et mon bonheur, ceux qui s'ont toujours sacrifiés pour me voir réussir, que dieu vous procure santé et longue vie. J'espère qu'un jour je pourrai leurs rendre un peu de ce qu'il sont fait pour moi, que Dieu leur prête bonheur.*

Aux personnes dont j'ai bien aimé la présence en ce jour, A ma sœurs ***Imane****, mes frères* ***Siaf*** *et* ***Mouatez Billah*** *et mes tantes spécialement* ***Souad****, je dédie ce travail dont le grand mérite leurs revient en premier lieu pour leurs conseils, aides, et encouragement.*

A ceux qui m'ont toujours aidé et encouragé; qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures et ma vie privé spécialement ***Zola et manel*** *mes aimables amies, collègues d'études, et sœurs de cœur.*

A ceux qui étaient toujours à mes côtés et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures en particulier mon bon ami, camarade de classe et frère de cœur : ***Nouari mohamed****.*

*A mes chères amies :****Nihel, Sarah,Touba , Radhia ,Wissem, Ahlem*** *et* ***Rania .***

A mes collègues d'étude ***: Yasser, Hamid*** *et* ***Abdelkarim.***

Mes proches sans exception. A ma grande mère ***Aicha BELLATRECHE*** *et les membres de la famille* ***MESRATI.***

A toute la promotion ***MASTER 2022-2023****.*

Merci à tous d'être là pour moi. Je vous souhaite un avenir plein de joie, de bonheur, de réussite, et de sérénité.

Sans oublié toutes les personnes que je porte dans mon cœur

Sommaire

Résumé

Remerciement

Dédicace

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Liste des nomenclatures et symboles

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : MISE A L'EQUILIBRE CALCO-CARBONIQUE

I.1.Introduction 4

I.2.Phénomène de l'équilibre dans l'eau pure 4

I.3.Le $CO2$ et l'eau 5

I.3.1.Loi de Henry 5

I.3.2.Eaux agressives et eaux incrustantes 6

I.4.Etude de l'équilibre de l'eau 6

I.4.1.Les éléments constitutifs des eaux 6

I.4.2.Equilibre carbonique de l'eau 7

I.4.3. Equilibre calco-carbonique de l'eau 9

I.5. L'entartrage 15

I.5.1. Le tartre et le carbonate de calcium 16

I.5.2. Les causes de l'entartrage 16

I.5.3. Les paramètres d'entartrage 17

I.5.4. Les conséquences d'entartrage 18

I.6. La corrosion 19

I.6.1. Les types de corrosion 20

I.7. Conclusion 21

CHAPITRE II : LE RESEAU DE NEURONE ARTIFICIEL : THEORIE ET APPLICATION

II.1. Introduction 22

II.2. Modélisation des procédés 22

II.2.1. Le modèle 22

II.2.2. Objectifs de la modélisation d'un procédé 22

II.2.3. Classification d'un modèle 23

II.2.3.1. Classification selon le mode de conception 23
II.2.3.2. Classification selon l'utilisation 24
II.3. Les réseaux de neurones 25
II.3.1. Présentation 25
II.3.2. Historique sur les réseaux de neurones 25
II.3.3. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel 26
II.3.3.1. Neurone biologique 26
II.3.3.2. Neurone artificiel ou formel 28
II.3.3.3. Analogie avec le modèle biologique 29
II.3.4. Architecture et connexionnisme de réseau de neurone 29
II.3.5. Les fonctions d'activation 31
II.3.6. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches 32
II.3.6.1. Présentation 32
II.3.6.2. Choix de la structure du réseau 33
II.3.7. Avantages des RNA 34
II.3.8. Apprentissage des réseaux de neurones 35
II.4. Méthodologie de la modélisation neuronale 36
II.5. Conclusion 39

CHAPITRE III : METHODOLOGIE, RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Introduction 41
III.2. Outils informatiques utilisées 42
III.3. méthodologie de développement du modèle neuronal 43
III.4. Construction de la base de données 43
III.4.1. Principe 43
III.4.2. Sélection des entrées/sorties du système 44
III.4.3. Méthodes expérimentales exploitées 44
III.4.4. Etablissement de la base de données 46
III.4.5. Partage de la base de données 53
III.4.6. Choix du meilleur modèle 55
III.4.7. Calcul des erreurs 55
III.5. Résultats et discussions 56
III.5.1. Analyse des données 56
III.5.2. Architectures de modèles neuronaux obtenus 57
III.5.3. présentation des résultats 60
III.5.4. Performances du modèle 63

III.3.5. Analyse de sensibilité 64
III.4. Conclusion 65
Conclusion Générale 66

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau I.1	Valeur de coefficient de HENRY en fonction de la température.	9
Tableau I.2	Valeur de la sursaturation δ.	11
Tableau II.1	Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels.	28
Tableau II.2	Fonctions de transfert usuelles, a=f(n).	30
Tableau III.1	Les outils informatiques utilisés.	42
Tableau III.2	La liste des paramètres des entrées et sorties.	44
Tableau III.3	Les résultats expérimentaux de l'expérience de H.ELFIL par la méthode de dégazage.	46
Tableau III.4	Les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique.	47
Tableau III.5	les résultats expérimentaux de l'expérience de P.MOULIN et H.ROQUES.	48
Tableau III.6	les résultats expérimentaux de l'expérience de T J.CASEY.	49
Tableau III.7	les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique à T=30°C.	50
Tableau III.8	les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique à T=50°C.	51
Tableau III.9	les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique àà T=60°C.	52
Tableau III.10	Partage de la base de données de l'ensemble 1.	53
Tableau III.11	Partage de la base de données de l'ensemble 2.	54
Tableau III.12	Partage de la base de données de l'ensemble 3.	54
Tableau III.13	Analyse statistique des données numériques d'entrée et de sortie.	56
Tableau III.14	Les résultats de l'optimisation des architectures des RNA**.**	56

Tableau III.15	Architecture du meilleur modèle obtenu.	58
Tableau III.16	Valeur de R et SOS.	58
Tableau III.17	Résultats de la régression linéaire.	62
Tableau III.18	Evaluation des performances du modèle.	63
Tableau III.19	**A**nalyse de sensibilité des paramètres d'entrées	63

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Réaction de l'équilibre calcocarbonique	7
Figure I.2	interaction entre les trois phases du système $CO_2 - H_2O - CaCO_3$	8
Figure I.3	Solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH.	12
Figure I.4	Quelques exemples de parois entartrés.	13
Figure II.1	Neurone biologique.	25
Figure II.2	Neurone artificiel	27
Figure II.3	Réseaux de neurones les plus utilisés.	28
Figure II.4	Schéma réseau non bouclé.	29
Figure II.5	Schéma réseau de neurone bouclé.	29
Figure II.6	i le neurone amont, j le neurone aval et W_{ij} le poids de la connexion.	30
Figure II.7	Topologie d'un réseau de neurone de type feedfoward.	32
Figure II.8	Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations.	34
Figure III.1	Méthodologie de calcul par réseaux de neurones artificiels	43
Figure III.2	Représentation graphique du meilleure division de la base de données	45
Figure III.3	Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées par le RNA pour la totalité de la base de données (a), la phase d'apprentissage (b), de test (c), et de validation (d).	61
Figure III.4	Résultats de régression entre les valeurs expérimentales et celles prédite par le RNA.	62
Figure III.5	Présentation des pourcentages de contribution de chaque variable d'entrée sur la sortie du système calco-carbonique.	64

Liste des abréviations

BFGS : Broyden Fletcher Goldfarb Shanno.

IAP : produit d'activité ionique (Ionic Activity Product).

MLP : Perceptron Multicouche (Multi Layer Perceptron).

REQM : Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne.

RNA : Réseaux de Neurones Artificiel.

SI : Indice de saturation (Saturation Index).

SOS : Somme Des carrées (Some Of Squarts)

Liste des nomenclatures et symboles

D : constante de HENRY.

f (n) : Fonctions de transfert usuelles.

K : La conductivité (µS/cm).

K_1, K_2 : première et deuxième constante de dissociation de l'acide carbonique.

K_e : Constante d'ionisation de l'eau

K_s: produit de la solubilité.

N : Nombre des expériences.

P_{CO2}: pression partielle de CO_2 en atmosphere (atm).

Q^2_{LOO} : Coefficient de la leave-one-out cross-validation.

R : Coefficient de corrélation.

$S_{0\ CO2}$: la solubilité spécifique**.**

T : Température **(°C).**

TCa : le titre calcique (°F)

W : Poids représentatif de la force de la connexion.

X : Variable d'entrée.

$\overline{x}$: Moyenne arithmétique.

$\bar{y}$: Capacité d'adsorption moyenne.

y_{exp} : Capacité d'adsorption mesurée.

y_{pred} : Capacité d'adsorption prédite.

δ: l'indice de la sursaturation.

ε : facteur qui dépend de la force ionique

INTRODUCTION GENERALE

L'eau, également appelée « or bleu », est incontestablement l'élément le plus crucial pour la survie des organismes vivants dans le monde. La qualité de l'eau est de la plus haute importance pour le bien-être et la pérennité de ces organismes. Les sels minéraux, ainsi que les substances dissoutes ou en suspension, se retrouvent dans tous les types d'eau.

Les substances en suspension, véhiculées par les eaux, sont susceptibles de former des dépôts. L'origine de ces dépôts correspond toujours à une remise en cause des équilibres chimiques en solution. Le dépôt de carbonate de calcium constitue un problème majeur, l'utilisation des anti-tartres peut être efficace mais elle engendre des effets indésirables vis-à-vis à l'environnement, l'économie et l'énergie consommée.

La dureté élevée de l'eau est propice à la formation de dépôts calcaires. Cela peut conduire à terme au dysfonctionnement des installations industrielles, car on assiste à une réduction progressive de la taille des zones de tuyauterie accompagnée d'une augmentation des pertes de charges, voire des blocages. Les capacités isolantes du tartre contribuent également à une diminution des rendements et à une augmentation globale de la consommation d'énergie.

L'étude de ces problèmes nous amène à ce que l'on appelle "l'équilibre calco-carbonique" de l'eau. De nombreux facteurs régissent cet équilibre, une modification de certains paramètres tels que le pH, la concentration en CO_2 dissous ou la température peut affecter la sursaturation d'une eau par rapport aux carbonates de calcium provoquant la rupture de l'équilibre calco-carbonique et entraînant le phénomène d'entartrage.

L'entartrage a été souvent étudié comme étant un phénomène purement chimique. La formation d'un cristal de carbonate de calcium nécessite effectivement des conditions chimiques qui sont celles citées précédemment, mais si elles sont nécessaires elles ne sont pas pour autant suffisantes.

INTRODUCTION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire consiste à la modélisation neuronale du système calco-carbonique dans le but de prédire le risque d'entartrage afin de le prévenir.

La modélisation par RNA n'est pas une opération simple, il faut faire la préparation de la base de données, mise en forme des données, optimisation de l'architecture du réseau de neurone qui consiste à trouver le meilleur algorithme d'apprentissage, la meilleure méthode de normalisation, la meilleur fonction de transfert, le nombre de couche cachées et le nombre de neurones dans chaque couche cachée le plus adéquat en terme de performance, ça prend du temps mais ça donne des résultats meilleurs.

Sachons que les réseaux de neurones artificiels constituent un modèle de calcul inspiré du modèle biologique dans le but de trouver un lien entre les entrées et les sorties à travers un échantillon de données, l'objectif de ce travail est d'utiliser les réseaux de neurones artificiels pour la modélisation du système calco-carbonique pur dans le but de-d'étudier ma liaison entre la sursaturation d'une eau et les paramètres physico-chimiques qui l'influencent, à savoir : la température, le titre calcique, le pH et la conductivité.

Les trois chapitres essentiels qui vont meubler le développement de ce thème sont les suivants :

Le premier chapitre comprend une étude bibliographique sur l'équilibre calco-carbonique pur, nous avons parlé sur des généralités et des notions de bases lier à ce sujet, tel que : la définition, le CO_2 et l'eau, l'étude de l'eau, les notions de base de l'entartrage et ceux de la corrosion.

Le second chapitre est consacré à la modélisation par réseaux de neurones artificiels : historique, inspiration biologique, neurone formel, réseaux multicouches et règles d'apprentissage.

Le dernier chapitre sera consacré à la modélisation neuronale de l'équilibre calco- carbonique. Nous présenterons la méthodologie adoptée pour la modélisation et les résultats obtenus, ainsi que leurs discussions.

Nous terminerons ce travail par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives qui seront un guide de référence pour les prochains travaux à effectuer dans cet axe de recherche.

CHAPITRE I :

MISE A L'EQUILIBRE

CALCO-CARBONIQUE

I.1. Introduction

Sur le plan mondial, les eaux forment une ressource renouvelable qui contient une large gamme de sels minéraux, de substances dissoutes et de suspensions.

L'eau potable n'est pas seulement composée de molécules d'eau, mais contient également des substances aux propriétés différentes. Ainsi, l'eau peut fournir au corps humain divers éléments : des éléments utiles comme les sels de calcium et de magnésium ; des éléments nocifs comme les nitrates ; des éléments dangereux comme les agents pathogènes qui causent des maladies infectieuses d'origine hydrique.

L'étude de cet équilibre permet de prévoir la tendance d'une eau soumise à des modifications de paramètres chimiques (Conductivité, pH, TCa ...) ou thermique.

I.2. Phénomène de l'équilibre dans l'eau pure

Toutes les eaux contiennent de nombreux éléments, des substances dissoutes ou des suspensions. Parmi lesquels « l'hydrogénocarbonate de calcium » est le plus connu et le plus important (ancienne terminologie « bicarbonate de calcium »).

L'hydrogénocarbonate de calcium, non isolé à l'état cristallisé, dérive d'un acide hypothétique, l'acide carbonique H2CO3. Cet acide particulièrement instable se décompose dès sa formation pour libérer du gaz carbonique et de l'eau :

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.I.01)}$$

En solution aqueuse, l'hydrogénocarbonate de calcium et l'acide carbonique participent à un équilibre appelé traditionnellement « équilibre calcocarbonique » :

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.I.02)}$$

Cet équilibre met en jeu :

• $Ca(HCO_3)_2$ et H_2CO_3 tous deux à l'état dissous.

• $CaCO_3$ à l'état solide.

Il s'agit donc d'un équilibre hétérogène régi par les lois propres à ce type d'équilibre. A ce sujet, rappelons que toute modification affectant la concentration de l'un des éléments participant à cet équilibre (bicarbonate de calcium, acide carbonique, …) déplacera l'équilibre [1].

I.3. Le CO_2 et l'eau

Le CO2 a une origine profonde, Il est produit par l'altération des formations carbonatées, surtout à la périphérique des zones volcaniques. Les dégagements gazeux peuvent remonter directement en surface ou être piégés dans des couches intermédiaires (charbon) ou des aquifères captifs calcaires. Aussi il peut provenir des horizons superficiels par l'activité biologique de la faune et de la flore qui peut contribuer localement à la création de pression partielle de dioxyde de carbone dans les sols excédant sensiblement la pression du dioxyde de carbone atmosphérique.

I.3.1. Loi de Henry

La solubilité du gaz dans l'eau est :

$$S_{CO_2} = S_{0\,CO_2} \times P_{CO_2} \qquad \text{(Eq.I.03)}$$

• $S_{0\,CO_2}$: solubilité spécifique du CO_2, égale à 0,033 mol/L.

• P_{CO_2} : pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse. P_{CO_2} = 3.10-4 atm, pour l'air sous pression normale. D'où S = 0,033 x 3.10^{-4} = 10^{-5} mol/L. Comme M (CO_2) = 44 g/mol, S = 0,44 mg/L.

Cette solubilité correspond à celle du CO_2dans l'eau lorsqu'elle est sous la pression atmosphérique, mais la loi de HENRY entraîne une augmentation de la solubilité si cette pression augmente.

C'est ce que l'on observe pour les eaux souterraines qui se trouvent en général soumises à des pressions supérieures à la pression atmosphérique et qui, par conséquent, présentent des teneurs en CO_2 supérieures à celles que l'on observe pour les eaux de surface [2].

I.3.2. Eaux agressives et eaux incrustantes

Quand la concentration en CO_2 ne correspond pas à ce qu'elle doit être pour la réalisation d'équilibre, celui-ci se déplace dans un sens tel que on avoir un nouvel état d'équilibre.

Deux cas d'eau peuvent se présenter :

• eau agressive : $C_{CO_2} > C_{\text{à } l'équilibre}$

Le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la gauche, c'est-à-dire dans le sens d'une attaque de $CaCO_3$ par le CO_2 en excès :

$$Ca(HCO_3)_2 \leftarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.I.04)}$$

Donc « eau agressive » : est une eau qui a la capacité de dissoudre ainsi le calcaire.

• eau incrustante : $C_{CO2} < C_{\text{à } l'équilibre}$

Le déplacement de l'équilibre se fera alors vers la droite, c'est-à-dire dans le sens d'une précipitation de $CaCO_3$ à partir du $Ca(HCO_3)_2$ en solution :

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(Eq.I.05)}$$

Donc « eau incrustante » : est une eau qui présente la propriété de précipiter ainsi le calcaire.

I.4. Etude de l'équilibre de l'eau

I.4.1. Les éléments constitutifs des eaux

A. Les éléments fondamentaux :

Dans l'eau naturelle en avoir toujours des éléments fondamentaux présents, quelle que soit son origine, à cause de leur abondance à la surface terrestre, dans les sols ou encore dans l'atmosphère. Ce sont les six éléments suivants :

- ✓ Anhydride carbonique libre : $CO_2 + H_2CO_3$

- ✓ Bicarbonate : HCO_3^-
- ✓ Carbonate : CO_3^{2-}
- ✓ Proton : H^+
- ✓ Calcium :Ca^{2+}
- ✓ Hydroxyde :OH^-

B. Les éléments caractéristiques :

Ajoutant aux éléments fondamentaux, six autres éléments qui établissent les caractéristiques du type d'eau et expriment sa nature essentielle. Ce sont :

- ✓ Magnésium : Mg^{2+}
- ✓ Sodium : Na^+
- ✓ Potassium : K^+
- ✓ Chlorure :Cl^-
- ✓ sulfate: SO_4^{2-}
- ✓ Nitrate :NO_3^-

I.4.2. Equilibre carbonique de l'eau [3]

Fondamentalement, l'équilibre carbonique est dérivé de la dissolution du dioxyde de carbone et du carbonate minéraux dans l'eau. Ainsi, l'équilibre carbonique est un équilibre acide-base faible qui existe dans les solutions aqueuses sous forme de dioxyde de carbone dissous $CO_{2_{eq}}$, acide carbonique H_2CO_3, bicarbonate HCO_3^-, carbonate CO_3^{2-} et des complexes de ces ions tels que $CaHCO_3^+$, $CaCO_3$.

Le dioxyde de carbone dissous est hydraté en quelques minutes [4,5] selon la réaction :

$$CaCO_{3\,aq} + H_2O \rightleftharpoons CO_2, H_2O \qquad \text{(R.01)}$$

Le terme H_2CO_3 fait référence à la forme composée, qui est la somme des activités de moléculairement dioxyde de carbone dissous $CO_{2\,aq}$, et le dioxyde de carbone hydraté forme CO_2, H_2O :

$$(H_2CO_3) \rightleftharpoons (CO_{2\,aq}) + (CO_2, H_2O) \qquad \text{(R.02)}$$

Cette forme composite est pratique pour les raisons suivantes les difficultés analytiques de la séparation du $CO_{2\,aq}$ de CO_2, H_2O qui constituent environ 3% de H_2CO_3[6].

Le comportement du système carbonique est intimement impliqué dans le contrôle du pH et des phénomènes de précipitation par les relations d'équilibre suivantes :

$$HCO_3^- \Leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(R.03)}$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_3 \quad \text{(R.04)}$$

$$\frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K_1^0 \frac{\gamma_{H_2CO_3}}{\gamma_{H^+}\gamma_{HCO_3^-}} = K_1 \quad \text{(R.05)}$$

$$\frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = K_2^0 \frac{\gamma_{HCO_3^-}}{\gamma_{H^+}\gamma_{CO_3^{2-}}} = K_2 \quad \text{(R.06)}$$

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = \frac{K_s^0}{\gamma_{H^+}\gamma_{HCO_3^-}} = K_s \quad \text{(R.07)}$$

$$(H^+)[OH^-] = K_w^0 \frac{(H_2O)}{\gamma_{OH^-}} = K_w \quad \text{(R.08)}$$

Le comportement d'une eau spécifique vis-à-vis du $CaCO_3$ (marbre) définit son caractère évolutif ou agressif. Si l'on considère, pour une température donnée, l'équilibre suivant :

$$CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons 2HCO_3^- + Ca^{2+} \quad \text{(R.09)}$$

Lorsque la quantité de H_2CO_3 augmente pour une raison quelconque, l'équilibre va se déplacer pour dissoudre le carbonate de calcium (l'eau est dite agressive).

Lorsque la quantité de H_2CO_3 est inférieure à la quantité nécessaire à l'équilibre puis $CaCO_3$ précipite (l'eau est dite tartre).

I.4.3. Equilibre calco-carbonique de l'eau

Parmi les divers éléments qui compose une eau naturelle, certains sont sensitifs de réagir entre eux au sein d'un système connu par le système calco-carbonique.

Notamment le calcium et le magnésium, ions solubles qui interviennent lorsque l'eau chargée en CO2 acquiert une minéralisation calcique ou magnésienne plus ou moins forte au contact des roches correspondantes [7].

La conséquence de ces nouveaux équilibres sera la dissolution ou la précipitation du $CaCO_3$ dans l'eau. On parle de l'équilibre calco-carbonique de l'eau ou la réaction chimique de base peut s'écrire [8] :

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2 \qquad \text{(Eq.I.06)}$$

Schématiquement, on peut représenter les réactions de l'équilibre calco carbonique selon la figure 1.1.

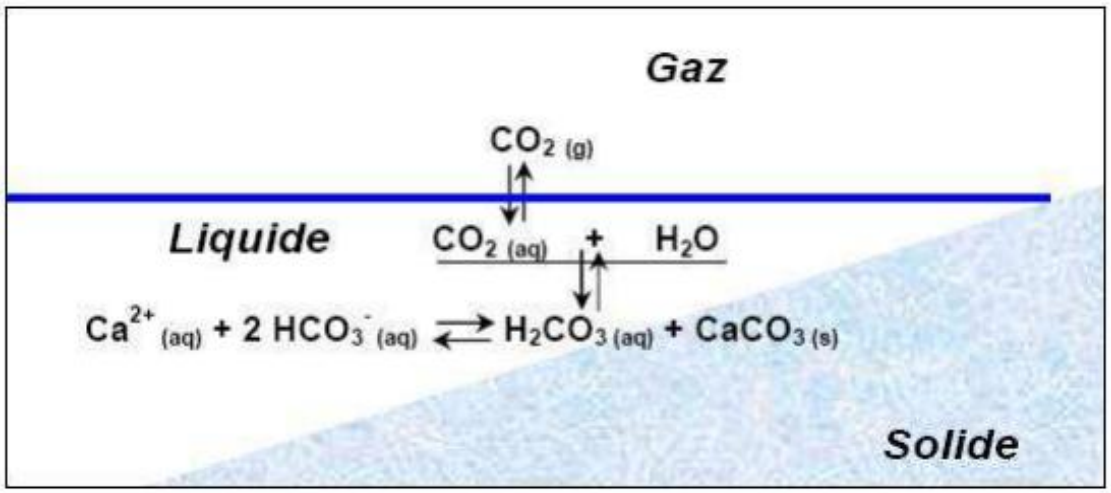


Figure I.1 : Réaction de l'équilibre calcocarbonique [9]

Le CO_2, en présence de l'atmosphère, peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à une réaction acide qui permet l'attaque du $CaCO_3$ présent dans toutes les roches sédimentaires.

Celui-ci se dissous et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens

direct de la réaction (R.06), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est en contact de la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par le dégazage et /ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens indirect et donne lieu à une précipitation de $CaCO_3$ qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tarte [10].

Si l'on veut bien décrire l'équilibre et la dynamique d'évolution de ce système, le système calcium-carbone doit être considéré comme un système multiphasique impliquant trois phases simultanément :

- ✓ Une phase gazeuse constituant l'élément essentiel de (CO_2)
- ✓ Une phase liquide (eau) ou se déroulent toutes les réactions chimiques.
- ✓ Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de 2 interfaces (figure. I.2) où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques limitantes et la vitesse d'évolution globale du système [11].

La recherche des conditions d'équilibre thermodynamique de système $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ est un problème classique mettant en considération 7 inconnues indépendantes, qui vont être présentés par la suite avec leurs relations d'équilibre [12].

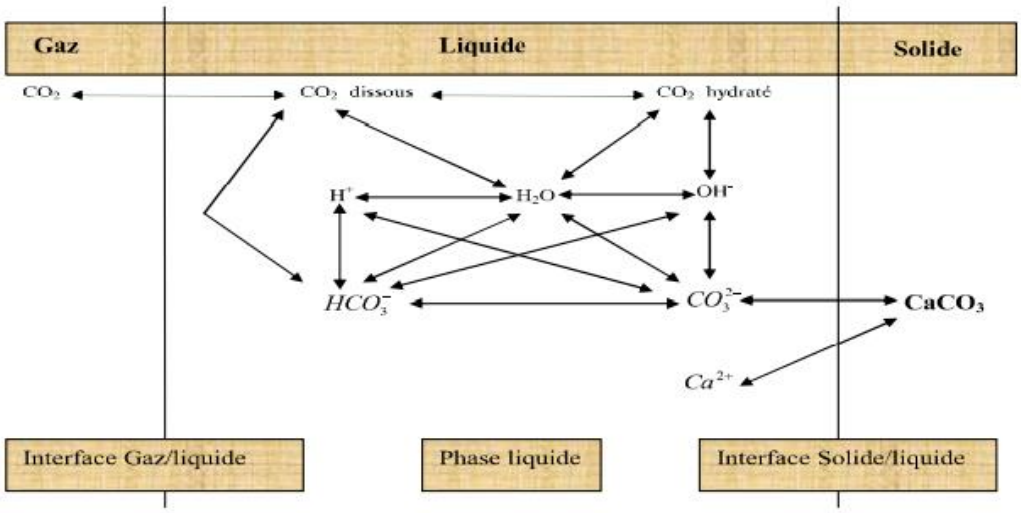


Figure I.2 : interaction entre les trois phases du système $CO_2 - H_2O - CaCO_3$[13].

a. *Interface gaz/ liquide :*

On parle d'un équilibre d'adsorption-désorption du CO_2 qui sera décrit à partir de la loi d'HENRY par la relation d'équilibre suivante :

$$P_{CO_2} = D \times (CO_2) \qquad \text{(Eq.I.07)}$$

Avec D est le coefficient de HENRY. Il varie en fonction de la température (voir tableau I.1) et les variables introduites sont P_{CO_2}et (CO_2) respectivement, la pression et l'activité de CO_2 à l'équilibre.

Tableau 1.1 : valeur de coefficient de HENRY en fonction de la température [14]

T (°C)	20	25	30	35	40	50	60	70	80	90
D (atm/mol.l^{-1})	25.4	29.25	33.32	37.59	42.02	51.23	60.66	70.03	79.05	87.51

b. *Phase liquide :*

Une partie du CO_2 dissous est hydratée puis ionisée pour produire des ions HCO_3^- et CO_3^{2-}, caractérisés par leur activité (HCO_3^-) et (CO_3^{2-}) par les réactions de dissociation suivantes :

$$CO_2, H_2O + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad \text{(Eq.I.08)}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons (CO_3^{2-}) + H_3O^+ \qquad \text{(Eq.I.09)}$$

On applique la loi d'action de masse à ces deux réactions d'ionisation pour introduire les relations suivantes :

$$\boldsymbol{K_1} = \frac{(HCO_3^-)(H_3O^+)}{(CO_2)} \qquad \text{(Eq.I.10)}$$

$$\boldsymbol{K_2} = \frac{(CO_3^{2-})(H_3O^+)}{(HCO_3^-)} \qquad \text{(Eq.I.11)}$$

$\boldsymbol{K_1}$ et $\boldsymbol{K_2}$ son les constantes de la 1ére et la 2éme dissociation de l'acide carboxylique respectivement.

Ces ionisations libèrent des ions H_3O^+ et des ions OH^-dont les activités sont reliées par la constante d'ionisation de l'eau. Les variables introduites sont (H_3O^+) et (OH^-) [15].

$$\boldsymbol{K}_e = (H_3O^+)(OH^-) \qquad \text{(Eq.I.12)}$$

$\boldsymbol{K}_e$: Constante d'ionisation de l'eau.

Les concentrations ioniques doivent bien entendu être prises en compte lorsque la condition d'électroneutralité d'une solution est représentée par la relation suivante :

$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] \qquad \text{(Eq.I.13)}$$

D'où : $[Ca^{2+}], [H_3O^+], [OH^-], [CO_3^{2-}] et [HCO_3^-]$ sont les concentrations des espèces $Ca^{2+}, H_3O^+, OH^-, CO_3^{2-}$et HCO_3^- respectivement.

c. *Interface solide/ liquide :*

L'équilibre à établir peut-être exprimé par le produit de solubilité du composé solide le moins soluble formé par la combinaison des anions et des cations présents. A priori le carbonate de calcium est le moins soluble des carbonates et va déterminer les conditions de précipitation. Par conséquent, son produit de solubilité sera considéré. (r.07).

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = \frac{K_S^0}{\gamma_{H^+}\gamma_{HCO_3^-}} = K_S \qquad \text{(R.07)}$$

d. *Sursaturation :*

Une eau est en équilibre calco-carbonique quand elle est saturée en carbonate de calcium c'est à dire la concentrations des espèces Ca^{2+} et CO_3^{2-}respectent le produit de solubilité Ks de l'équilibre suivant [15]:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_{(s)} \qquad \text{(Eq.I.14)}$$

Si l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le carbonate de calcium, on définit alors un coefficient $\boldsymbol{\delta}$ de sursaturation par [16] :

$$\boldsymbol{\delta} = \frac{(Ca^{2+})(CO_3^{2-})}{K_s} \qquad \text{(Eq.I.15)}$$

D'où :

$\boldsymbol{K_s}$ **:** le produit de solubilité exprimé en concentrations.

$\boldsymbol{\delta}$ **:** le coefficient de sursaturation.

Dans le Tableau I.2 on présente les quatre cas qui peuvent se présenter en pratique selon les valeurs prises de $\boldsymbol{\delta}$ [17].

Tableau 1.2 : valeurs de sursaturation $\boldsymbol{\delta}$.

δ	Nature de l'eau	Action sur le carbonate de calcium
δ < 1	Eau agressive	Risque nul de précipitation de carbonate de calcium. On peut dissoudre le carbonate de calcium dans l'eau.
δ = 1	Equilibre calco-carbonique	Système stable, cas rare.
1 < δ < 40	Eau dite calcifiante	Possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium.
δ > 40	Eau calcifiante sursaturée	Précipitation homogène et spontanée de carbonate de calcium.

La constante de solubilité apparente s'exprime par :

$$pK's = pKs - 4\varepsilon \qquad \text{(Eq.I.16)}$$

$\boldsymbol{\varepsilon}$: dépend de la force ionique des éléments caractéristiques et fondamentaux est donnée par

$$\varepsilon = \frac{\sqrt{I}}{1+1.4\sqrt{I}} \qquad \text{(Eq.I.17)}$$

On peut avouer que pK's = 8,3 dans les conditions normales de température. pK 's dépend de la température et de la force ionique de la solution, ainsi que de la

diversité cristallographique (à la température de 20°C, pK's =8.35 pour la calcite et pK's =8.22 pour l'aragonite).

C'est ainsi qu'on explique que la solubilité apparente du carbonate de calcium en équilibre avec l'atmosphère diminue quand la température augmente, du fait du dégazage de dioxyde de carbone (moins soluble à chaud) [18].

La solubilité du $CaCO_3$ dépend du pH, elle est représentée sur la figure I.3. On peut augmenter la solubilité du $CaCO_3$ par addition de gaz carbonique.

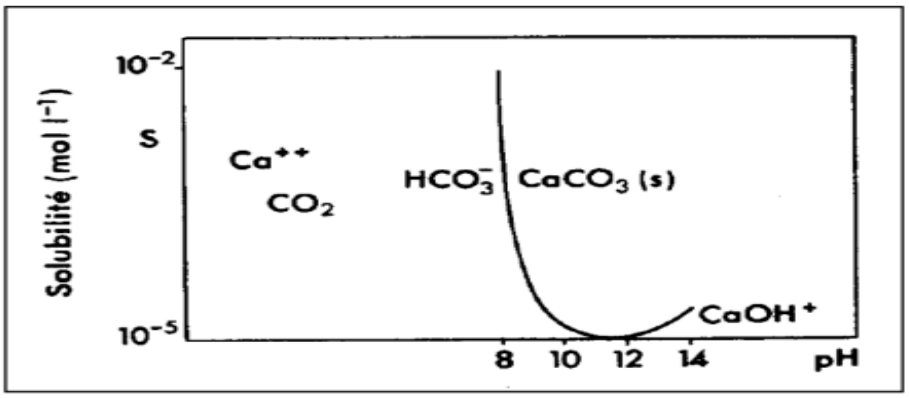


Figure I.3 : solubilité apparente du carbonate de calcium en fonction de pH.

À la fin de cette liste, nous concluons que les équations qui composent notre problème impliquent sept variables et six équations. Pour décrire l'équilibre régissant un tel système, il suffit de choisir une paire de variables parmi sept énoncés et d'exprimer l'une en fonction de l'autre.

Travailler à température constante réduit la complexité du système. D'autre part, si la température est choisie comme variable, le système d'équations sera assez complexe et devra prendre en compte toutes les constantes d'équilibre dépendant de la température (les produits de solubilité, les constantes des dissociations (K_1, K_2), la solubilité de la CO_2 dans la phase liquide etc.). Les équations pour résoudre le système calcium-carbone n'ont pas une solution unique mais une série de solutions, qui peuvent être représentées en choisissant deux variables principales et en exprimant l'une en fonction de l'autre dans des conditions d'équilibre.

Les deux paramètres les plus facilement obtenus expérimentalement sont le pH et le titre en calcium. La perturbation de l'équilibre calcium-carbone peut être due à :

- ✓ Un échange de CO_2 entre l'eau et la phase gazeuse.
- ✓ Des changements de température qui modifient la valeur des constantes d'équilibre.
- ✓ Une valorisation totale ou partielle de la phase liquide.
- ✓ Une combinaison de plusieurs de ces causes.

I.5. L'entartrage

L'entartrage est un phénomène qui apparaît lorsqu'une surface se trouve au contact d'une eau qualifiée d'incrustante, c'est à dire susceptible d'entraîner la formation d'un produit de très faible solubilité sous la forme d'un dépôt adhérent. Dans le cas des eaux naturelles, le composé susceptible de précipiter en premier est le carbonate de calcium [19].



Photo.1 : Conduite métallique entartrée, **Photo.2:** Tige métallique entartrée, **Photo. 3 :** Latte en bois entartrée



Photo.4 : béton d'eau géothermale **Photo.5 :** Conduite en acier d'eau potable **Photo.6 :** Conduite en PVC d'eau potable

Figure 1.4 : Quelques exemples de parois entartrées

I.5.1. Le tartre et le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium (CaCO3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique (organismes marins et géologiques) [20]. C'est un élément de base de la roche sédimentaire et un constituant majeur du tartre dans les conduites d'eau potable et dans diverses structures qui entrent en contact avec l'eau naturelle ou du robinet. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles, selon :

- ✓ L'origine de l'eau.
- ✓ Les traitements qu'il a subis.
- ✓ La température.
- ✓ La nature et l'état de corrosion des tuyauteries.

On citera principalement $CaSO_4, Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ et des sels de divers métaux [21]. Mais c'est toujours le carbonate de calcium qui précipite en premier, généralement sous la forme colloïdale, parce que sa solubilité est inférieure à celles des autres [22].

I.5.2. Les causes de l'entartrage

La cause principale de l'entartrage est la destruction du bilan carbone de l'eau, en particulier des sels de calcium et de magnésium.

$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(R.18)}$$

$$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow MgCO_3 + CO_2 + H_2O \qquad \text{(R.19)}$$

La présence de CO_2 permet la formation d'ions (HCO_3^-), maintenant ainsi le carbonate en solution. Ainsi, tout phénomène physique ou chimique entraînant le dégagement de CO_2 favorisera la précipitation de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et de carbonate de magnésium ($MgCO_3$), parmi ceux-ci on note :

- ✓ La température de la surface des matériaux s'élève en contact avec l'eau (en particulier des corps de chauffe).
- ✓ L'augmentation du pH de l'eau.
- ✓ L'abaissement de la pression de l'eau.

✓ Concentration en ions Ca^{2+} et HCO_3^-.

I.5.3. Les paramètres d'entartrage

Il existe quelques paramètres qui contribuent à la précipitation des sels [23] :

- La présence de calcaire dans l'eau.
- La température de l'eau.
- Influence de la nature de la canalisation.

a. *La présence de calcaire dans l'eau :*

La présence de sels de calcium et dans une faible mesure de sels de magnésium dans l'eau constitue le premier facteur qui contribue à donner à l'eau ses propriétés entartrantes. Ainsi, plus l'eau est dure, plus il est facile pour le calcaire (en fait du carbonate de calcium $CaCO_3$) de se déposer sur les parois en contact avec l'eau. Cependant, la simple présence de sels de calcium dans l'eau n'est pas suffisante pour provoquer l'entartrage.

b. *La température de l'eau :*

Les réactions chimiques conduisant à la précipitation du carbonate de calcium sont grandement facilitées par l'augmentation de la température, qui accélère le dépôt de tartre en libérant du dioxyde de carbone. Il y a peu ou pas de calcaire sur les conduites d'eau froide. Les boucles d'eau chaude sanitaire, en revanche, sont un terrain propice à l'encrassement.

c. *Influence de la nature de la canalisation.*

En cas d'entartrage modéré ou léger, le cuivre prévient le premier entartrage et empêche ainsi la progression naturelle du processus d'entartrage. Le cuivre a donc un avantage décisif sur les autres matériaux qui commencent toujours à s'écailler.

Dans le cas d'une eau très polluée, le cuivre présente également un avantage, mais dans un ordre différent. Le tartre déposé sur le tuyau en cuivre lui-même contient des traces de cuivre, ce qui a un effet bactéricide sur l'eau transportée par le tuyau. On sait que le tartre favorise la croissance de certaines bactéries, comme les légionelles, mais

si les canalisations sont en cuivre, la présence de ces traces de cuivre dans le tartre inhibe le risque de multiplication de ces microbes.

I.5.4. Les conséquences d'entartrage

Quelle que soit leur origine, les tartres ont un impact bien connu sur le fonctionnement des installations. Ils peuvent avoir des conséquences hydrauliques, thermiques, mécaniques ou économiques.

a. Conséquences hydrauliques :

En réduisant la section du canal et en abaissant les états de surface, ces écailles parfois très adhérentes augmentent la perte de charge à débit constant et augmentent ainsi la consommation d'énergie liée à la circulation du fluide. Déjà gênantes avec des canalisations démontables et nettoyables, ces formations deviennent catastrophiques lorsqu'elles affectent la structure géologique ou la porosité de la membrane.

b. Conséquences thermiques :

Compte tenu de la faible conductivité thermique de ces minéraux, tout dépôt entrant en contact avec les parois où se produit l'échange de chaleur provoquera une augmentation rapide de la résistance de transfert.

c. Conséquences mécaniques :

La balance « jouera » par rapport au métal chaque fois qu'elle est arrêtée, redémarrée ou simplement modifiée de manière significative dans la vitesse. Cela peut entraîner une tendance à l'écaillage des dépôts de tartre. Si, en fonctionnement, la calamine se détache du métal sous-jacent, lorsque la calamine est surchauffée, elle développe un écrouissage localisé, créant une zone de moindre résistance qui peut être utilisée comme amorce de fissure.

d. Conséquences économiques :

Les dépôts de calcaire sur les parois intérieures des équipements domestiques et industriels peuvent causer de sérieux problèmes économiques. Quelles que soient les conséquences de l'encrassement, qu'elles soient hydrauliques, thermiques ou mécaniques, elles engendrent automatiquement des surcoûts économiques considérables dus au coût des équipements ainsi qu'à la maintenance et au renouvellement.

I.6. La corrosion

La corrosion est une forme de complexe de phénomènes qui interviennent à l'interface du métal, elle se traduit par la détérioration de la substance à cause d'une réaction avec son milieu environnant, elle se traduit soit par dissolution, soit par dépôt [24].

La corrosion des métaux est définie comme le phénomène d'une destruction spontanée des métaux par réaction chimique, électrochimique avec le milieu ambiant. Cette réaction est irréversible d'un matériau avec son milieu ambiant, elle implique la dégradation du matériau ou de ses propriétés. La corrosion donne de nouveaux composés initiaux : des oxydes, des sulfates, des carbonates et autres composés naturels, qui sont plus stables thermodynamiquement [25].

Ces études ont permis de définir les critères d'estimation des pertes en les divisant :

- Les pertes directes comprennent le coût supplémentaire d'emploi d'alliages des métaux résistants à la corrosion.
- Les pertes indirectes sont plus difficiles à connaître.

Des exemples des pertes indirectes sont comme suit : Arrêt d'installation, Pertes de production, Pertes de rendement [26,27].

I.6.1. Les types de corrosion

Les processus de corrosion comprennent des réactions chimiques ou électrochimiques hétérogènes qui se produisent sur des surfaces où les matériaux métalliques sont séparés du milieu environnant. La corrosion est donc un mode de dégradation qui procède de la surface d'un matériau.

La corrosion peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion [28].

a. Corrosion chimique :

C'est une réaction chimique pure entre la surface d'un matériau et un gaz ou un liquide non électrolytique. Par exemple, l'oxydation de l'acier ordinaire par l'oxygène de l'air à haute température est une corrosion chimique.

b. Corrosion électrochimique :

C'est une réaction électrochimique entre la surface du matériau et l'électrolyte. Cette réaction s'accompagne de la formation de la pile, là où circule le courant. La dégradation de l'aluminium par l'acide sulfurique dilué appartient à ce type de corrosion.

c. Corrosion biochimique :

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans Canalisations enterrées et réservoirs de stockage. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries conduit à la formation d'acide sulfurique, qui corrode les métaux.

Elle s'ajoute aux deux précédentes corrosions en présence de bactéries. La corrosion bactérienne associe la corrosion électrochimique au métabolisme bactérien, accompagnée d'un dégagement de gaz.

I.7. Conclusion

La corrosion et l'entartrage sont considérés comme l'un des problèmes majeurs de cette époque où les pertes causées par ces phénomènes sont chiffrées en millions ou plutôt en milliards de dollars.

CHAPITRE II :

LE RESEAU DE NEURONE ARTIFICIEL : THEORIE ET APPLICATION

II.1. Introduction

Comment l'homme raisonne, parle, calcule, apprend... ? Puisque le cerveau humain est un dispositif de stockage et de traitement de données, la question se pose de savoir si ce cerveau peut faire des choses que les ordinateurs ne peuvent pas et ne feront jamais.

Le cerveau est considéré comme un ensemble très complexe de neurones interconnectés, chacun ayant un comportement simple et modélisable. Il semble donc naturel d'essayer de comprendre comment les systèmes biologiques sont capables d'atteindre cette performance et, si possible, de s'inspirer de leurs principes pour imaginer de nouveaux algorithmes ou de nouvelles machinisme plus performantes que celles dont nous disposons actuellement. Ainsi, sous le terme de réseau de neurones artificiels, on regroupe un certain nombre de modèles dont le but est d'imiter certaines des fonctions du cerveau humain en reproduisant quelques-unes de ses structures de base.

Dans ce chapitre, nous introduisons les concepts de base de ces méthodes d'intelligence artificielle en tant qu'approximations générales pour les fonctions.

II.2. Modélisation des procédés

II.2.1. Le modèle

Nous nous intéressons aux modèles mathématiques qui expriment la relation entre les entrées et les sorties d'un processus en termes d'équations

Si ces équations sont algébriques, le modèle est dit statique. Si ces équations sont des équations différentielles ou des équations aux différences récurrentes, le modèle est dit dynamique, respectivement à temps continu ou à temps discret. Un modèle est caractérisé par son domaine de validité, c'est-à-dire par le domaine de l'espace des entrées dans lequel l'accord entre les valeurs des sorties du processus calculées par le modèle, et leurs valeurs mesurées, est considéré comme satisfaisant compte tenu de l'utilisation que l'on fait du modèle [29].

II.2.2. Objectifs de la modélisation d'un procédé

Un modèle de processus est une forme mathématique développée dans un but précis :

- Analyser les mécanismes physico-chimiques des processus ci-dessus ;

- Caractérisation de paramètres non obtenables par mesure (capteurs logiciels) ;
- Maîtrise des processus (régulation, contrôle, etc.) ;
- Prédire son comportement du point de vue du contrôle prédictif.

II.2.3. Classification d'un modèle

La modélisation du système est réalisée par une méthodologie stricte. Sélectionnez la complexité de la structure du modèle et la sélection d'outils mathématiques introduits par l'introduction à partir de l'angle d'application, mais il est également effectué vers le système de modélisation à partir d'un certain nombre de contraintes.

La nature stationnaire et dynamique du système détermine la prise en compte du temps dans la modélisation. Depuis l'essor des dispositifs numériques, de l'acquisition au traitement de l'information, les modèles à temps discret s'imposent face aux modèles a temps continue [30].

II.2.3.1. Classification selon le mode de conception

Selon les informations impliquées dans la conception, le modèle est divisé en trois types :

a) Les modèles de connaissance

Les modèles de connaissances sont construits à partir d'analyses physiques, chimiques, biologiques (ou autres selon le type de processus), appliquant des règles générales ou empiriques fondées sur des principes qui régissent les phénomènes qui se produisent dans le processus, dans le processus étudié. Ces modèles ne contiennent généralement pas ou très peu de paramètres accordables.

b) Les modèles boite noire

Le terme « boîte noire » est opposé aux termes « modèle de connaissances » ou « modèle de comportement interne ». Le modèle peut contenir un nombre limité de paramètres réglables qui ont une signification physique.

Les modèles de boîte noire sont essentiellement basés sur des mesures des entrées et des sorties du processus modélisé. La modélisation consiste alors à utiliser des équations paramétriques pour représenter la relation entre les entrées et les

sorties, et à estimer les paramètres à partir des mesures disponibles afin d'obtenir la meilleure précision faisable avec le plus petit nombre de paramètres possible. La plage de validité d'un tel modèle ne peut pas s'étendre au-delà du domaine d'entrée représenté dans la métrique utilisée pour l'apprentissage.

c) Les modèles de boite grise

Lorsque des connaissances, exprimables sous forme d'équations, sont disponibles, mais insuffisantes pour concevoir un modèle de connaissance satisfaisant, on peut avoir recours à une modélisation "boîte grise" (ou modélisation semi-physique) qui prend en considération à la fois les connaissances et les mesures. Une telle démarche peut concilier les avantages de l'intelligibilité d'un modèle de connaissance avec la souplesse d'un modèle comportant des paramètres ajustables [31].

II.2.3.2. Classification selon l'utilisation

Indépendamment de la classification précédente, nous pouvons distinguer deux types de modèles en fonction de leur objectif :

a. Modèles de simulation (ou simulateur) :

Un modèle de simulation est utilisé indépendamment du processus qu'il représente. Par conséquent, il doit se comporter de la manière la plus similaire possible à un processus. De tels modèles sont utilisés pour valider la conception du système avant fabrication, former le personnel (simulateurs de vol), faire des prévisions à long terme, etc. Du point de vue de la structure du modèle, les sorties passées, mesurées sur le processus modélisé, ne peuvent constituer des entrées du modèle. L'estimation des paramètres et l'utilisation du modèle constituent deux étapes consécutives et distinctes (apprentissage non adaptatif)

b. Modèles de prédiction (ou prédicteurs) :

Un modèle prédictif est utilisé en parallèle avec le processus pour lequel il est un modèle. Il prédit la sortie du processus sur une échelle de temps plus courte que la constante de temps du processus. Les prédicteurs sont utilisés dans la synthèse des lois

de commande, ou dans le système de commande lui-même (utilisant un modèle interne de commande).

Du point de vue de la structure du modèle, les sorties passées, mesurées sur le processus, peuvent constituer des entrées du modèle. L'estimation des paramètres et l'utilisation du modèle peuvent être effectuées simultanément si nécessaire (apprentissage adaptatif, utile notamment si les caractéristiques du processus dérivent dans le temps) [29].

II.3. Les réseaux de neurones

II.3.1. Présentation

Un réseau de neurones artificiels (ARN) est un processeur parallèle massivement distribué, constitué d'une seule unité de traitement ayant une tendance naturelle à stocker des connaissances empiriques et à les rendre utilisables. Il est similaire au cerveau humain de deux manières :

- La connaissance est acquise par le réseau de son environnement à travers le processus d'apprentissage.

- Les forces de liaison des interneurones, appelées poids synaptiques, sont utilisées pour stocker les connaissances acquises

II.3.2. Historique sur les réseaux de neurones

- 1943 : Mac Culloch et Pitts ont proposé le premier modèle de neurone biologique. Ce dernier, appelé aussi neurone à seuil, a été inspiré des récentes découvertes en biologie. Ce sont des neurones logiques (0 ou 1). Ces deux physiciens ont montré que les neurones formels peuvent réaliser des fonctions logiques [32].
- 1949 : Le psychologue Donald Hebb a introduit le terme connexionnisme pour désigner des modèles de parallélisme massif et de connexion. Il a proposé de nombreuses règles de mise à jour des pondérations, dont la plus célèbre est la "règle Hebbian".
- 1969 : lorsque M. Minsky et S. Papert publient leur livre "The Perceptron" (1969) et démontrent les limites théoriques du perceptron, en particulier l'incapacité du modèle à gérer les problèmes non linéaires, les réseaux de neurones de recherche sont effectivement abandonnés.

- 1982 : Hopfield a développé un modèle qui utilise des réseaux entièrement connectés basés sur la loi de Hebb pour définir les concepts d'attracteurs et de mémoire associative.
- 1984 : un algorithme non supervisé basé sur l'auto-organisation découvre la carte de Kohonen, suivie un an plus tard par le dispositif de Boltzmann (1985).
- L'année 1986 est considérée comme un galet angulaire (Basheer and Hajmeer 2000) dans l'histoire récente des RNA puisque (Rumelhart, Hinton, and Williams 1985) ont redécouvert l'algorithme d'apprentissage par rétro propagation (back propagation) après son évolution initiale par Werbos [33].

II.3.3. Analogie entre neurone biologique et neurone artificiel

II.3.3.1. Neurone biologique

L'homme, et plus particulièrement son cerveau, est une incroyable machine dont les rouages ont été progressivement percés par les avancées scientifiques du siècle dernier. On estime que le cerveau humain contient 10^{11} neurones et 10^{14} synapses dans le système nerveux. Les neurones et les synapses sont les éléments constitutifs du traitement de l'information. On pense que le système nerveux compte plus de 1 000 milliards de neurones interconnectés. Bien que les neurones ne soient pas identiques, leur forme et certaines caractéristiques permettent de les regrouper en quelques grandes catégories.

En fait, il est également important de savoir que tous les neurones ne se comportent pas de la même manière, selon leur emplacement dans le cerveau.

Un diagramme schématique d'un neurone biologique est présenté à la Figure II.1 :

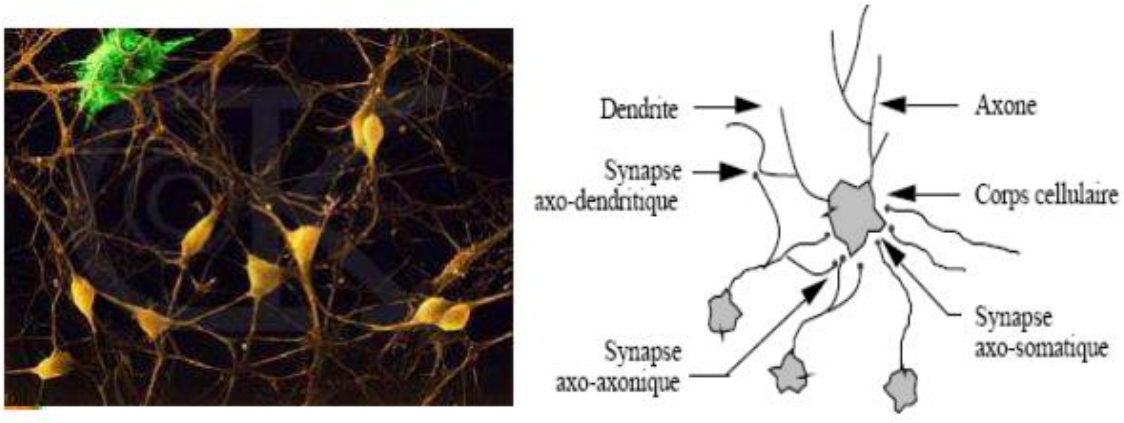


Figure II.1 : neurone biologique [34.35].

Un neurone est une cellule principalement composée de trois parties, et elles ont un rôle fonctionnel bien défini dans la transmission d'informations. Tout cela est :

Corps cellulaire, dendrites et axone.

- **Corps cellulaire** : C'est le centre de traitement et de commande de l'information du neurone, qui interprète les informations reçues des dendrites et répond par les axones.
- **Dendrites** : Ce sont de minces extensions en forme de tube qui se ramifient autour des neurones et forment une grande structure arborescente. Les signaux envoyés aux neurones sont reçus par les dendrites.
- **Axone** : les signaux quittent le neurone le long de l'axone.

Contrairement aux dendrites qui se ramifient autour des neurones, les axones sont plus longs et se ramifient à leurs extrémités et se connectent aux dendrites d'autres neurones, dont le rôle est de transmettre l'activité neuronale générée par le corps cellulaire aux dendrites des autres cellules de la zone voisine.

Une synapse est le point où l'axone d'un neurone se connecte aux dendrites d'un autre neurone.

Dans les neurones, l'information voyage dans une seule direction : des dendrites aux axones.

Un neurone va recevoir des informations d'autres neurones, grâce à ses dendrites, puis toutes ces informations seront agrégées au niveau du corps cellulaire, et les résultats de l'analyse par les potentiels d'action (signaux électriques) seront connectés le long de l'axone via les synapses aux dendrites. Les synapses excitatrices aideront à activer le neurone cible, tandis que les synapses inhibitrices auront tendance à bloquer l'activité de l'axone.

Les synapses ont une "mémoire" qui leur permet d'ajuster leur fonction, et dans ce cas, les connexions synaptiques changent en conséquence. Ainsi, une synapse va faciliter ou non le passage de l'influx nerveux. Cette plasticité est à l'origine du mécanisme d'apprentissage.

II.3.3.2. Neurone artificiel ou formel

Les neurones artificiels peuvent être considérés comme des modèles mathématiques qui adoptent les principes de fonctionnement des neurones biologiques.

C'est un appareil avec une seule sortie et un nombre quelconque d'entrées, et le neurone pondère ces entrées, généralement suivies d'une non-linéarité appelée fonction d'activation. Cette fonction d'activation effectuée par un neurone formel est un pas qui vaut 1 si la somme pondérée de ses entrées est supérieure à un seuil, et 0 sinon.

Ainsi, un neurone peut être représenté comme la montre la Figure II.2 :

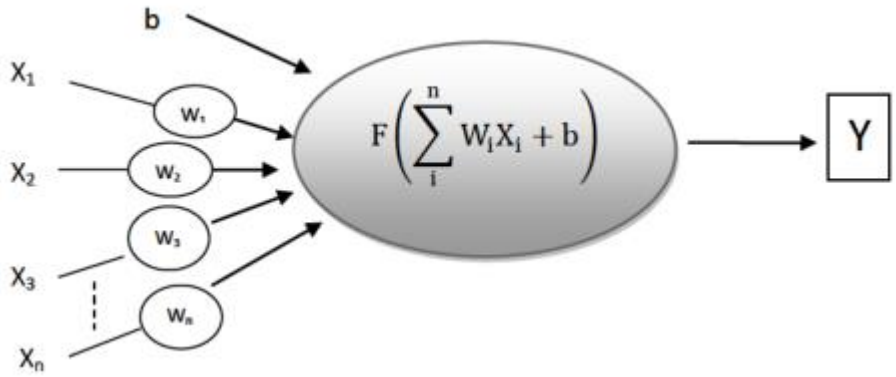


Figure II.2 : neurone artificiel [36].

• Les variables d'entrées : $(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n)$.

• Les poids synaptiques $(W_1, W_2, W_3, \dots, W_n)$.

• Le biais (b).

L'état du neurone (la somme pondérée) :

$$\sum_i^n W_i X_i + b \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

• La fonction d'activation :

$$Y = F\left(\sum_i^n W_i X_i + b\right) \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

• La sortie du neurone est : Y.

II.3.3.3. Analogie avec le modèle biologique

L'idée de neurones artificiels s'inspire de l'analogie des neurones biologiques, qui peut être résumée dans le tableau suivant :

Tableau II.1. Correspondance entre les modèles neuronaux biologiques et artificiels

Cerveau	Réseau de neurones
Neurone	Elément processeur
Dendrites	Somme pondérée
Corps cellulaire	Fonction d'activation
Axone	Fonction de sortie
Synapse	Poids

II.3.4. Architecture et connexionnisme de réseau de neurone

C'est une combinaison de fonctions non linéaires exécutées par chaque neurone. Les connexions entre les neurones qui composent le réseau décrivent la "topologie" du modèle. En fonction du schéma de connexion des neurones, les réseaux suivants peuvent être distingués :

- Réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- Réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

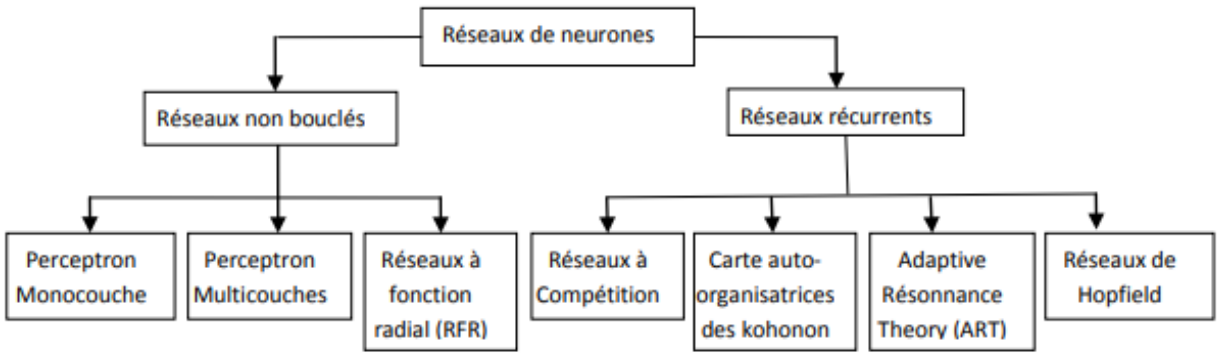


Figure II.3. Réseaux de neurones les plus utilisés [37].

A. *Les réseaux de neurones non bouclés :*

Un réseau neuronal acyclique est représenté graphiquement par un ensemble de neurones interconnectés, les informations circulant de l'entrée à la sortie sans retour en arrière (figure II.4).

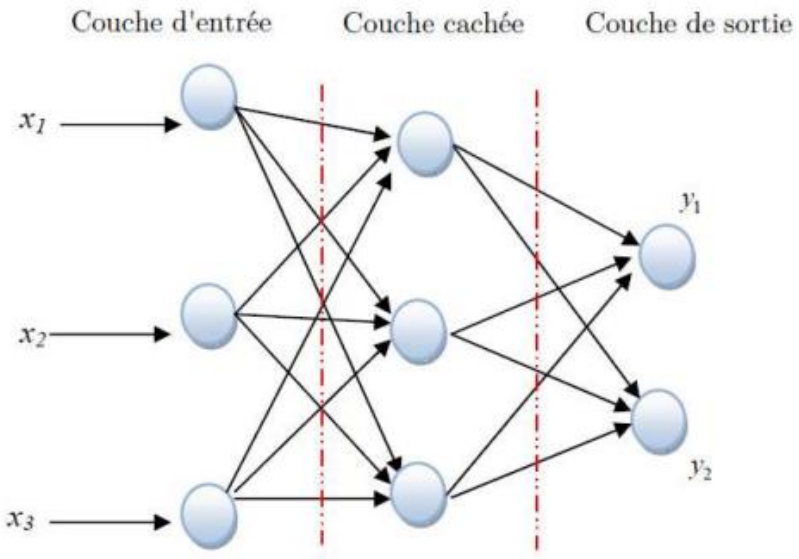


Figure II.4. Schéma réseau non bouclé [38].

B. *Les réseaux de neurones bouclés :*

Il s'agit de réseaux de neurones avec retour en arrière (feedback network ou récurrent network), (Figure II.5).[38].

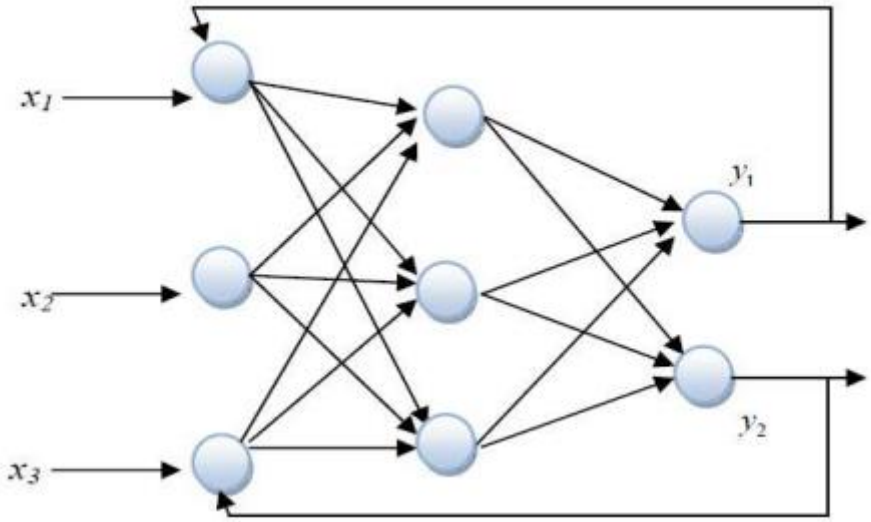


Figure II.5. Schéma réseau de neurone bouclé [38].

C. Connexion entre les neurones :

La création des réseaux de neurones artificiels repose sur des connexions qui auront lieu en liant plusieurs entités. La connexion unidirectionnelle pondérée est considérée la connexion la plus simple [39]. Elle est de forme d'un arc relie le neurone i au neurone j par un poids W_{ij}. Le schéma d'une connexion simple est représenté la figure II.6.

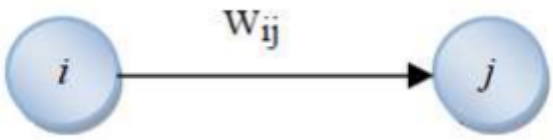
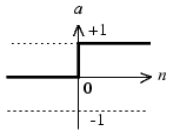
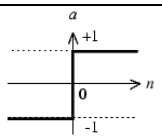
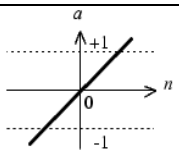
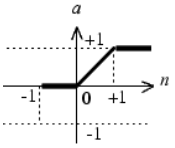
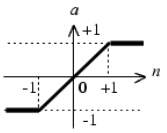
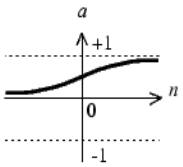
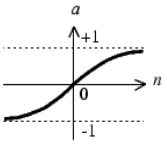


Figure II.6. i le neurone amont, j le neurone aval et W_{ij} le poids de la connexion [38].

II.3.5. Les fonctions d'activation

Nous pouvons utiliser plusieurs fonctions d'activation. Etant donné que le but de ce perceptron est de classer, on veut que la variable de sortie soit comprise entre 0 et 1 : si la sortie est proche de 1 ("proche" est à définir en contexte), on dit que la sortie neurone est active, et si la sortie est proche de 0, elle est dite inactive (d'où la fonctionnalité activée). En pratique, nous utilisons des fonctions telles que la fonction de Seuil, la sigmoïde logistique, la tangente hyperbolique (renormalisée ensuite pour que nous nous situions dans l'intervalle [0 ; 1]) :

Tableau II.2. Fonctions de transfert usuelles, a=f(n). [37].

Nom de la fonction	Relation entrée / sortie	Graphe de la fonction
Seuil	$a = 0$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$	
Seuil symétrique	$a = -1$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$	
Linéaire	$a = n$	
Linéaire saturée	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $0 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$	
Linéaire saturée symétrique	$a = -1$ si $n < -1$ $a = n$ si $-1 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$	
Logistique (Sigmoïde logarithmique)	$a = \frac{1}{1+e^{-n}}$	
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n} - e^{-n}}{e^{+n} + e^{-n}}$	

II.3.6. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches

II.3.6.1. Présentation

Les réseaux de neurones de type feedforward (MLP) ont introduit par Rumelhart en 1986 et, simultanément, sous une appellation voisine, selon Le Cun en1985 [40]. Leur capacité à modéliser des processus non linéaires les rend largement utilisés dans la simulation et la prévision.

La structure du réseau neuronal prédictif est illustrée à la Figure II.7, elle est constituée essentiellement d'une couche d'entrée, une ou plusieurs couches cachées et une couche de sortie. Pour ce type, le neurone dans la couche cachée ou dans la couche de sortie joue deux rôles [41] :

- Il additionne le biais aux entrées pondérées de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation à cette somme donnée par l'équation (II.3) (pour le neurone 1de la couche cachée de la figure II.7 [42] :

$$Z_1 = f\left(\sum_{K=1}^{K} W_{i(s.k)}\ \ln k + b_{1(s)}\right) \qquad (Eq.II.3)$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux normes de la couche suivante ou elle subit le même processus comme il est donné par l'équation Eq.II.2 (par exemple la sortie Y) [42] .

$$Y = g\left(\sum_{S=1}^{S} w_{0(l.S)}\, Z_1 + b_{2(l)}\right) \qquad (Eq.II.4)$$

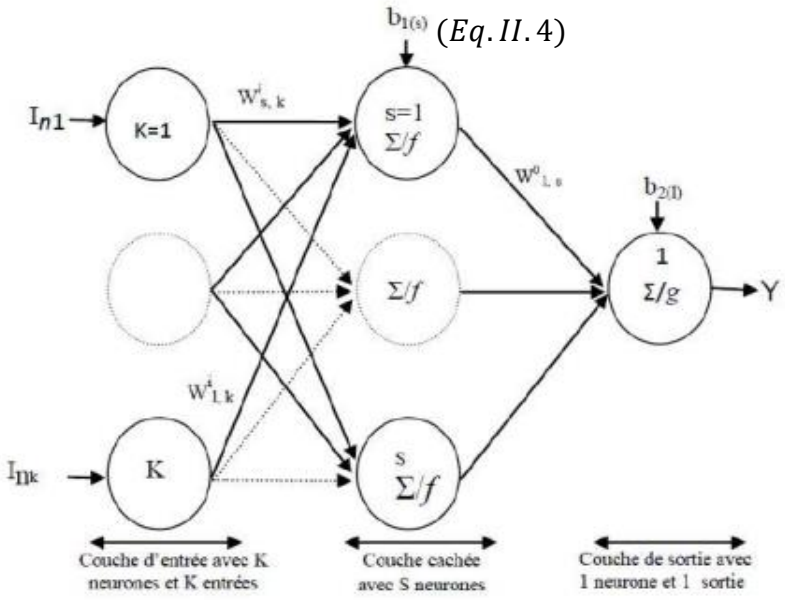


Figure II.7. Topologie d'un réseau de neurone de type feedfoward [41].

En conclusion, la modélisation neuronale a pour objectif de minimiser les erreurs entre les sorties expérimentales et celles prédites par le réseau [43].

II.3.6.2. Choix de la structure du réseau

Un réseau de neurones perceptron multicouche a les caractéristiques suivantes :

- Se compose d'une ou plusieurs couches cachées

- Les neurones de la couche cachée ou de sortie ont le même modèle.
- Pour la régression non linéaire, la fonction d'activation de la couche cachée est non linéaire, tandis que la fonction d'activation de la couche de sortie est linéaire.

La structure de réseaux de neurone artificiel est générée par divers paramètres [42] :

- Nombre de neurone de la couche d'entrée et de sortie.
- La taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage. – La quantité de bruit dans les sorties du réseau.
- La complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau.
- L'architecture du réseau.
- Modèle de fonction d'activation des neurones cachés.
- L'algorithme d'apprentissage.
- La régularisation.

II.3.7. Avantages des RNA

Les RNA fonctionnent sans programme, n'exécutent pas d'instruction, et ne manipulent pas des membres. La destruction d'une partie de ces circuits n'empêche pas le réseau pour fonctionner. Ces principales propriétés sont [44] :

- Parallélisme : c'est l'exécution de plusieurs taches (données numériques et non pas symboliques) au même temps, ce qui explique la grande rapidité de calcul de RNA.
- Capacité d'apprentissage : elle permet aux réseaux de tenir compte des contraintes et des données provenant de l'extérieur. Elle se caractérise dans certains réseaux par leur capacité d'auto-organisation qui assure leur stabilité.
- Généralisation : elle permet au réseau de trouver une solution généralisée applicable tous les exemples du problème, même s'ils contiennent des erreurs ou sont inachevés ou ne sont pas présentés pendant l'apprentissage.
- Mémoire distribuée : la mémoire est répartie sur plusieurs entités et sur tout le réseau.

II.3.8. Apprentissage des réseaux de neurones

La clé du développement d'un réseau de neurones est son apprentissage. Il s'agit d'une procédure adaptative par laquelle les connexions des neurones sont ajustées face à une source d'information [45]. Dans le cas des réseaux de neurones artificiels, on ajoute souvent à une description du modèle d'algorithme d'apprentissage. Un modèle sans apprentissage n'a vraiment que peu d'intérêt.

Appelée apprentissage, la manipulation par laquelle un réseau de neurones acquiert la capacité d'effectuer certaines tâches en modifiant des paramètres internes (poids synaptiques), cette modification se fait à l'aide d'un algorithme adaptatif de paramètres appelé "algorithme d'apprentissage"

L'apprentissage consiste alors à améliorer les performances futures du réseau en fonction de l'expérience acquise.

Plusieurs modes d'apprentissage peuvent être distingués, ceux-ci se distinguent principalement par les types d'exemples dont dispose l'RNA, l'apprentissage peut être vu comme un problème de mise à jour des poids des connexions au sein du réseau afin de mener à bien la tâche qui lui est assignée. Donc, il est la principale caractéristique des RNA et peut être définie selon différentes Les règles sont apprises de différentes manières.

Le but de l'algorithme d'apprentissage est de minimiser les erreurs de décision faites par l'RNA en ajustant les poids à chaque fois qu'un vecteur d'apprentissage est présenté.

On avoir une diminution puis une augmentation d'erreur d'un certain nombre d'itérations. Les poids retenus sont ceux qui minimisent l'erreur sur la base de test (figure II.8)

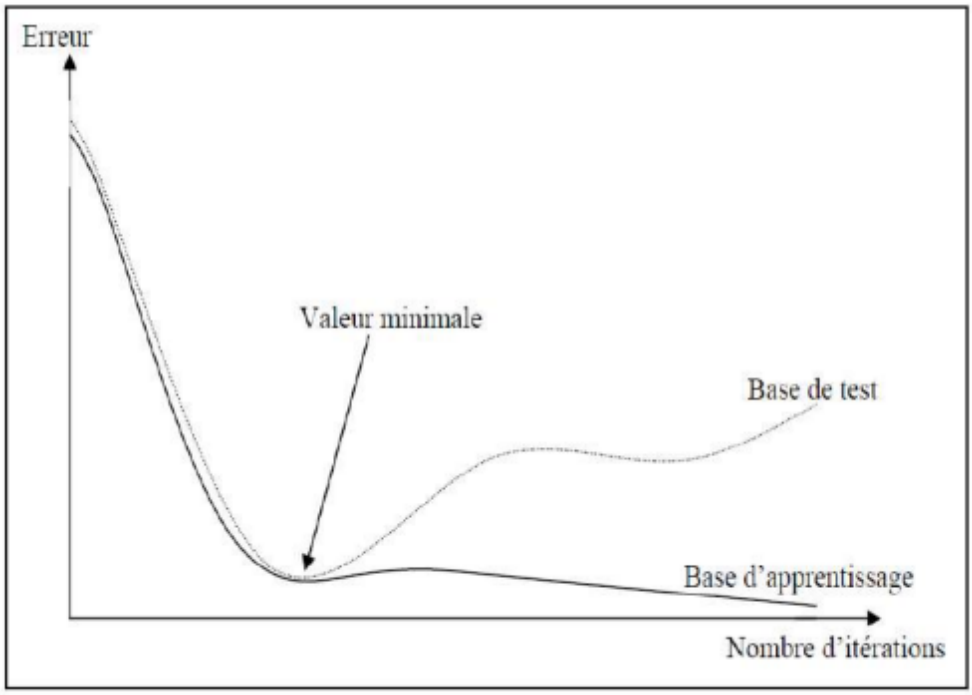


Figure II.8. Erreur moyenne sur la base d'apprentissage en fonction du nombre d'itérations [45].

Les architectures des réseaux neuronaux les plus appliqués sont des architectures à retro propagation avec une ou plusieurs couches cachées avec l'application de l'algorithme d'apprentissage de Levenberg- Marquardt [46].

II.4. Méthodologie de la modélisation neuronale

Le modèle boite noire constitue la forme la plus primitive de modèle mathématique : il est réalisé uniquement à partir de données expérimentales ou d'observations ; il peut avoir une valeur prédictive, dans un certain domaine de validité, mais il n'a aucune valeur explicative [48].

Les réseaux de neurones constituent généralement des modèles de boîte noire, mais dans certains cas, ils peuvent être utilisés avec profit dans le cadre de modèles de boîte grise.

La modélisation en boîte noire vise à établir une corrélation définitive entre les variables d'entrée x et la quantité modélisée y, en utilisant les données ou les mesures disponibles. Pour développer un réseau neuronal capable de répondre à la modélisation statique, les étapes suivantes sont généralement suivies [48] :

a) Sélection des données.
b) Collecte des données.
c) Séparation des bases de données.
d) Normalisation des données.
e) Choix du type de réseau de neurones.
f) Choix du nombre de neurones dans la couche cachée.
g) Choix de la fonction de transfert.
h) Estimation des paramètres ou apprentissage.
i) Validation et généralisation.

A. Sélection des données :

Lors de la création d'un modèle basé sur des mesures, la minimisation des variables d'entrée est cruciale. Chaque entrée de modèle correspond à un nombre de paramètres égal à la quantité de neurones cachés, une représentation concise des entrées est donc vitale.

Il est crucial que la représentation des entrées comprenne tous les facteurs pertinents liés à la quantité modélisée, et uniquement ces facteurs. L'inclusion de variables qui ont moins d'influence sur la grandeur modélisée que les perturbations ou le bruit conduit à des paramètres superflus et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrée. Ces variations peuvent être une source d'erreur pour le modèle.

Pour créer un modèle neuronal, la sélection d'une variable d'entrée appropriée est essentiel. Le processus de sélection s'articule autour de deux aspects qui doivent être soigneusement pris en compte.

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

B. Collecte des données :

Une fois les entrées pertinentes du modèle sont bien connues, le but de cette étape est de les 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 neuronal.

C. *Séparation de base des données :*

Pour e développement d'un modèle neuronal, on doit 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 résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont on dispose, l'essentiel, est que la base de données consacrées à l'apprentissage doit être la plus importante. 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.

D. *Normalisation des données :*

Avant tout processus d'apprentissage, il est essentiel de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si les entrées sont de grandeur très différente, alors les petites entrées n'affectent pas l'apprentissage. Il existe plusieurs méthodes de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer.

E. *Choix de type de réseau de neurone :*

Puisqu'il s'agit d'un modèle de boîte noire statique pour approcher une fonction finie et continue, la meilleure approche neuronale possible est celle de MLP à une seule couche cachée.

F. *Choix du nombre de neurones dans la couche caché :*

Il n'y a pas de règle pour prédire 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 faut faire attention d'une part au temps de calcul (plus il y a de neurones placés dans la couche cachée, plus le temps de calcul est long), d'autre part au risque de sur-apprentissage (réduisant la généralisation du réseau) ou étudient quand leur nombre n'est pas suffisant.

Par contre, on sait que le nombre de paramètres croît linéairement avec le nombre de variables d'entrée du modèle (parcimonie). Il faudra donc trouver un compromis entre frugalité et le sur ou le sous -apprentissage.

G. Choix de la fonction de transfert :

La fonction de transfert des neurones, également appelée fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Encore une fois, il n'y a aucun moyen de prédire à l'avance quelle fonction donnera les meilleurs résultats. Mais pour MLP, vous avez besoin de fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement de fonctions linéaires pour les neurones de la couche de sortie.

H. Estimation des paramètres ou apprentissage :

Le critère d'arrêt de l'apprentissage est souvent calculé à partir d'une fonction de coût, 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

I. Validation et généralisation :

La validation qui comprend le test du réseau après ou pendant l'apprentissage avec des tests permettra au modèle d'éviter les situations de sous-apprentissage ou de sur-apprentissage. D'autre part, la généralisation se fait avec des données complètement nouvelles et différentes de la base de données d'origine. Elle permet de savoir si le réseau a développé une capacité de généralisation assez efficace.

II.5. Conclusion

Il existe de nombreuses utilisations et fonctions possibles à l'aide de l'ordinateur ; développement de jeux, création de sites Web, analyse de données, recherche, informatique, etc.

La programmation offre de nombreuses opportunités, notamment l'apprentissage automatique. Comme il existe suffisamment de données et de modèles

d'apprentissage automatique précis, il est possible de prédire des caractéristiques difficiles à estimer expérimentalement ou impossibles à réaliser. Par conséquent, l'aspect le plus intéressant est l'apprentissage automatique, qui est ses applications pratiques et possibles. Les algorithmes et les systèmes d'apprentissage automatique ont fait des progrès significatifs. Cette décennie, grâce à la disponibilité de quantités massives de données et de calculs intensifs, sans parler des avancées passionnantes en matière d'optimisation, la modélisation basée sur l'apprentissage automatique semble prometteuse.

Tout au long de ce chapitre, nous avons introduit dans un premier temps la notion de modèle ; ainsi nous avons relaté les différents types de modèles selon le mode de conception, puis selon l'utilisation. Dans un second temps, après un historique sur l'apparition des RN, nous avons tenté de donner un maximum d'informations sur les réseaux de neurones d'une façon générale après avoir la présentation du modèle biologique et mathématique du neurone, les différentes architectures des RNA sont présentées ainsi que les propriétés fondatrices ; ensuite nous avons exposé le but de modélisation neuronale, les avantage, l'apprentissage et en fin la modélisation neuronale.

CHAPITRE III :

METHODOLOGIE,

RESULTATS ET

DISCUSSIONS

III.1. Introduction

Le présent travail a pour objet de pouvoir prédire le phénomène d'entartrage par la modélisation du système calco-carbonique « CO_2-H_2O-$CaCO_3$ » en prenant en considération les phases : gaz, liquide et solide et en se basant sur l'approche particulière intéressante lors de l'étude des propriétés calco-carboniques d'une eau, à savoir son aptitude à précipiter ou à dissoudre du carbonate de calcium : la notion de sursaturation.

Ce chapitre est réservé à la présentation des différents résultats élaborés dans le but de réaliser une modélisation neuronale du système calco-carbonique.

Comme on a décrit dans le deuxième chapitre de ce mémoire qui fournit une description des réseaux de neurones artificiels (ARN) en tant qu'entités personnalisables de nature opaque. Leur fonction principale est d'établir une connexion entre les entrées et les sorties d'un échantillon de données pendant la phase d'apprentissage.

En effet, pour pouvoir prédire l'état de saturation d'un système calco-carbonique par rapport à la calcite, nous avons élaboré un modèle de réseaux de neurones artificiels qui permet d'estimer, sur la base des résultats expérimentaux recueillis son comportement vis-à-vis du carbonate de calcium en fonction des principaux paramètres influençant l'équilibre étudié, à savoir la température, le pH, le titre calcique et la conductivité de l'eau considérée au moyen de la sursaturation.

III.2. Outils informatiques utilisées

Les logiciels utilisés dans ce travail sont regroupés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : les outils informatiques utilisés.

Nom de logiciels	Version	Logo
Microsoft office Excel 2010	2010	
Statistica	7	
Matlab	2023	

Tous les calculs nécessaires à la réalisation de cette tâche ont été effectués sur un ordinateur personnel, comme il convient de le reconnaître :

- **FUJITSU LIFEBOOK A series :** d'un processeur Intel (R) core (TM) i5-3210M CPU@ 2,50 GHz et de 4 Go de mémoire RAM avec Windows 10 Professional comme système d'exploitation.

III.3. méthodologie de développement du modèle neuronal

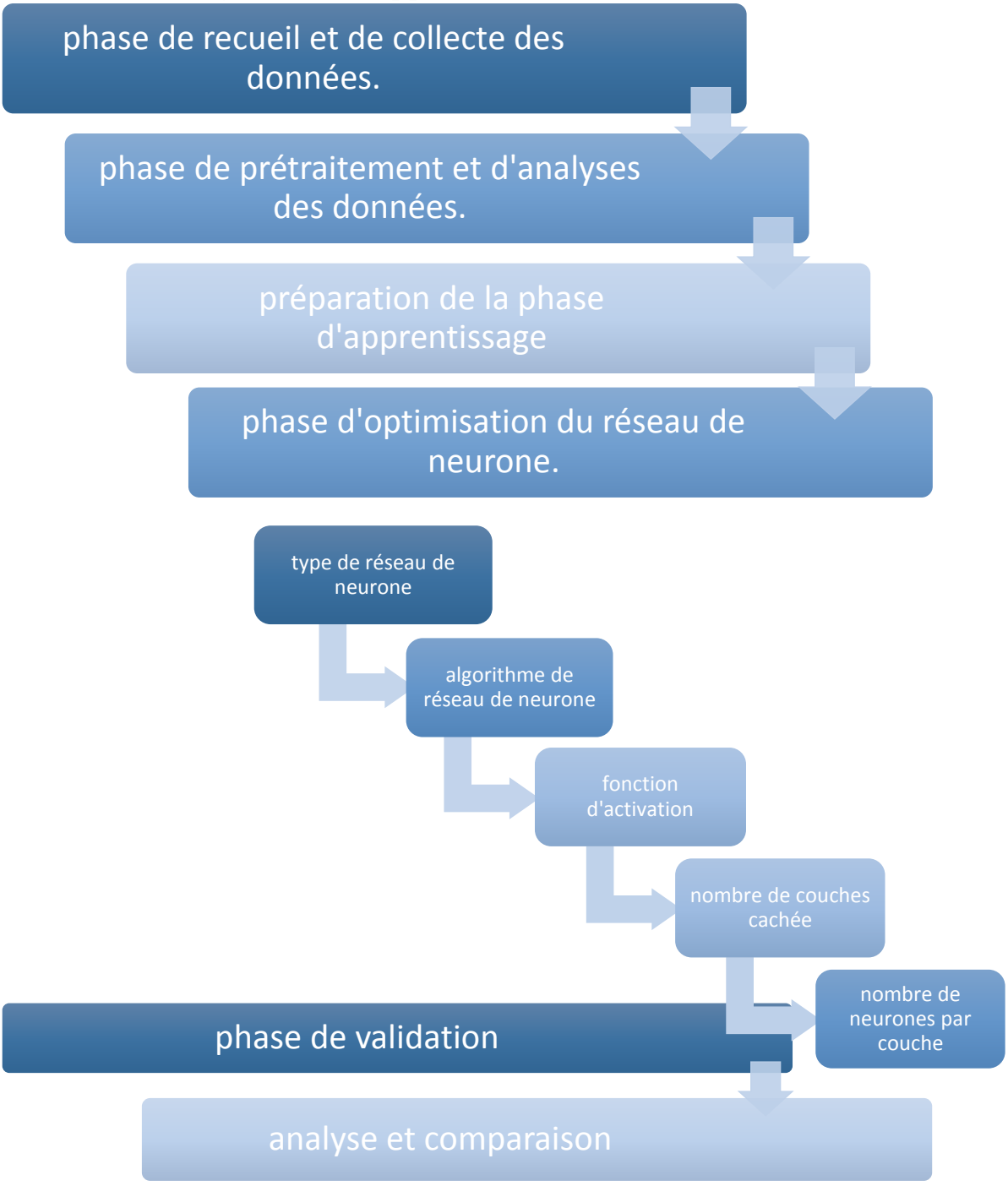


Figure III.1 : Méthodologie de calcul par réseaux de neurone artificiel.

III.4. Construction de la base de données

III.4.1. Principe

L'étape la plus importante dans le développement du modèle neuronal est la disponibilité des données expérimentales fiables pour la formation du modèle.

Pour que la base de données soit considérée comme valide, elle doit répondre à deux critères distincts :

- l'ensemble de données expérimentales contient le plus grand nombre possible d'échantillons ou d'exemples.
- Les données utilisées pendant la phase d'utilisation du modèle neuronal doivent être une représentation fidèle de ce qui devrait se produire.

Dans le but de constituer une base de données fiable et représentative, nous avons suivi une méthodologie qui revêt les étapes suivantes :

- Sélection des entrées/sorties du modèle neuronal.
- Collecte des données.
- Mise en forme des données.

III.4.2. Sélection des entrées/sorties du système

L'ensemble des résultats issus des études expérimentales consultées a été exploité pour la création d'une base de données qui servira à la réalisation de la modélisation neuronale. Le système possède une seule variable de sortie qui est l'indice de sursaturation (δ) et fait appel à 4 variables d'entrée qui sont : la température ; le pH; le TCa et la conductivité (Tableau III .2).

Tableau III.2 : la liste de paramètres des entrées et sorties.

	Symbole	Paramètre
Entrées	T	La température
	pH	Le pH
	TCa	La concentration de Ca^{2+}
	K	La conductivité
Sorties	δ	La sursaturation

III.4.3. Méthodes expérimentales exploitées

Durant cette étude, on s'est référé à des études expérimentales sur l'entartrage tirées de la littérature. Ces études incluent des données expérimentales sur l'influence

de certains paramètres physico-chimiques de l'eau sur son comportement vis-à-vis de l'équilibre calco-carbonique, à savoir son pouvoir entartrant ou corrosif.

Ainsi, pour étudier le phénomène d'entartrage expérimentalement, on peut stimuler artificiellement le dépôt rapide de carbonate de calcium, principal composant du tartre, par deux méthodes :

A. Méthode de dégazage de CO_2

Cette technique vise à suivre la précipitation du carbonate de calcium vers l'interface solide/liquide. La procédure se décompose en deux étapes :

1) Une quantité connue de $CaCO_3$ est dissoute sous courant de CO_2 pur. La solution ainsi produite est agressive si l'on se réfère à l'équilibre calco-carbonique de la calcite.

2) Le bullage de CO_2 est remplacé par un mélange gazeux à faible pression en CO_2. L'équilibre entre la phase gazeux et la phase aqueuse est rompu et tend à se rétablir par entraînement de l'anhydride carbonique en excès dans la solution. Au cours de dégazage, le pH ainsi que le produit ionique du carbonate de calcium augmentent progressivement aussi selon la réaction [49]:

$$2HCO_3^- \rightleftharpoons CO_2 + CO_3^{2-} + H_2O$$

Le dispositif expérimental est représenté dans la **figure III.2**

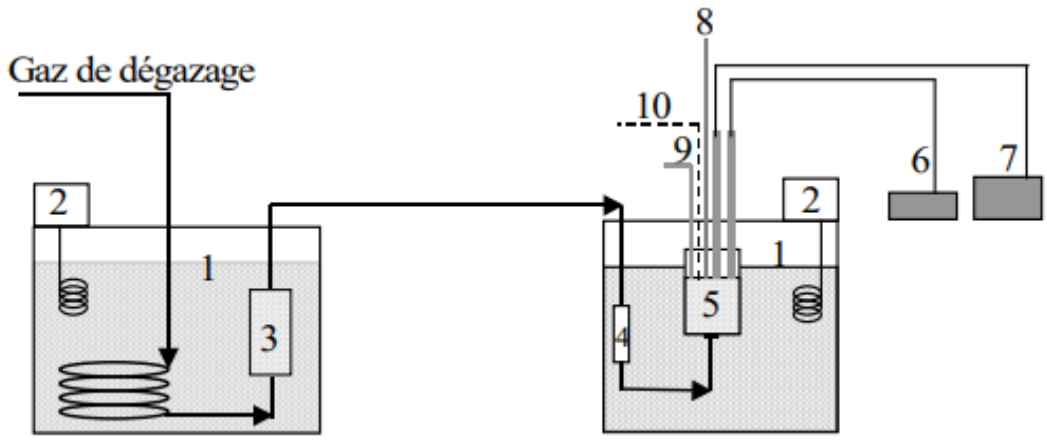


Figure III.2 : dispositif expérimental de la technique de dégazage [49].

Avec :

1. Bain thermostaté
2. Thermostat
3. Humidificateur

4. Piège d'humidité
5. Cellule de travail
6. pH mètre
7. Balance à Quartz
8. Sonde de température
9. Prise d'échantillon (1ml) pour dosage
10. Support de plot pour M.E.B.

B. Méthode de pH critique

La méthode du pH critique proposée par (Feitler 1972) consiste à accroitre le taux de sursaturation de l'eau à étudier par apport d'ions OHjusqu'à l'obtention de la précipitation de $CaCO_3$ [50].

Il est basé sur le fait qu'il existe un pH critique au-dessus de l'échelle. C'est-à-dire que lorsque la valeur réelle du pH dépasse la valeur critique du pH, un précipité se forme dans la solution. En effet, la formation du tartre implique les réactions liées suivantes :

$$OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O \quad \text{(Eq.III.1)}$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \quad \text{(Eq.III.2)}$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-} \quad \text{(Eq.III.3)}$$

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaCO_3 \quad \text{(Eq.III.4)}$$

III.4.4. Etablissement de la base de données

Les travaux expérimentaux exploités durant la phase de création de la base de données sont :

A. Travail de Elfil & Louadj

H. ElFIL et A. LOUADJ [51] ont suivi la variation de la sursaturation par rapport à la calcite et l'IAP d'une eau calcocarbonique pure ayant une température de 30°C et ayant une conductivité de 307 µS/cm. Les résultats expérimentaux de H. ELFIL [52] obtenus par la méthode de dégazage, et ceux de A. LOUADJ [53] obtenus par la méthode de pH critique présentés dans les tableaux III.3 et III.4 qui montre l'influence des paramètres pH, TCa et K sur la sursaturation par rapport à la calcite (δ) à la température de l'étude.

Tableau III.3 : les résultats expérimentaux de l'expérience de H.ELFIL par la méthode de dégazage.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	δ(/calcite)
30	5.70	30.00	307	0.09
30	6.86	30.00	307	1.28
30	7.57	30.00	307	6.55
30	8.10	30.00	307	21.90
30	8.21	29.50	307	27.24
30	8.20	29.00	307	25.83
30	8.15	27.00	307	20.30
30	8.10	24.50	307	15.22
30	8.02	21.50	307	10.02
30	7.96	18.50	307	6.65
30	7.94	16.00	307	4.87
30	7.92	14.50	307	3.88
30	7.92	13.00	307	3.17
30	7.95	12.00	307	2.93
30	7.96	11.00	307	2.55
30	8.00	10.00	307	2.34
30	8.04	9.00	307	2.10
30	8.10	8.00	307	1.93
30	8.15	7.50	307	1.92
30	8.21	7.00	307	1.93

Tableau III.4 : les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	δ(/calcite)
30	5.70	30.00	307	0.08
30	6.86	30.00	307	1.18
30	7.57	30.00	307	6.08
30	8.10	30.00	307	20.11
30	8.21	29.50	307	24.89
30	8.20	29.00	307	23.52
30	8.15	27.00	307	18.23
30	8.10	24.50	307	13.41
30	8.02	21.50	307	8.62
30	7.96	18.50	307	5.58
30	7.94	16.00	307	3.99
30	7.92	14.50	307	3.13
30	7.92	13.00	307	2.51
30	7.95	12.00	307	2.29
30	7.96	11.00	307	1.97
30	8.00	10.00	307	1.78
30	8.04	9.00	307	1.58
30	8.10	8.00	307	1.43
30	8.15	7.50	307	1.40
30	8.21	7.00	307	1.40

B. Travail de P.MOULIN et H.ROQUES

Les travaux de ces auteurs, visant à comprendre le phénomène d'encrassement, sont basés sur la mesure de potentielle électrocinétique du système $CaCO_3 - H_2O - CO_2$ dans des conditions thermodynamiques contrôlées pour de l'eau sous-saturée et sursaturée à l'équilibre.

Les expériences ont été réalisées à une température de 50°C. Le tableau ci-dessous (tableau III.5) regroupe les valeurs données par les auteurs et celles estimées par notre programme.

Tableau III.5 : les résultats expérimentaux de l'expérience de P.MOULIN et H.ROQUES.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	δ(/calcite)
50	5.80	0.50	52.90	0.00008
50	6.27	1.50	60.00	0.002
50	6.57	3.00	104.0	0.016
50	6.78	5.00	170.0	0.066
50	6.99	8.00	312.0	0.26
50	7.08	10.00	347.0	0.49
50	7.16	12.00	433.0	0.83
50	7.19	13.00	488.0	1.03
50	7.22	14.00	520.0	1.27
50	7.27	16.00	600.0	1.82
50	7.33	18.00	650.0	2.59
50	7.41	22.00	693.0	4.47

C. Travail de T J. CASEY :

T J Casey [54] a estimé l'indice de saturation (SI) pour une gamme d'eaux de surface irlandaises en mesurant le pH, le TCa et l'alcalinité de chaque eau et en travaillant à une température fixe de 10°C.

Ainsi, après conversion de l'alcalinité en conductivité, un programme informatique calcule cet indice défini par SI=log δ (/ calcite) selon la relation empirique suivante :

$$Alk = 0.014\, K^{1.53}$$

Les données associées à chaque échantillon, la valeur de l'indice de sursaturation calculée par corrélation : δ (/calcite)=10^{SI} (SI : l'indice de saturation obtenu par T J casey) est résumée ci-dessous(tableau III.6)

Tableau III.6 : les résultats expérimentaux de l'expérience de T J.CASEY.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	δ(/calcite)
10	7.80	32.2	2860.0	3.89
10	7.45	10.4	1526.20	0.23
10	7.35	3.50	748.98	0.022
10	7.15	8.50	1337.60	0.078
10	7.42	6.50	994.39	0.072
10	7.48	4.90	856.84	0.05
10	7.21	4.30	734.92	0.019
10	7.91	2.00	519.54	0.026
10	6.39	2.40	519.54	0.000955
10	6.40	1.00	330.27	0.000209

D. Travail de A. LOUADJ

A.LOUADJ [55] a estimé la force ionique de l'eau sur la base de sa composition chimique par la méthode de pH critique en mesurant le pH, le TCa et l'alcalinité de chaque eau et en travaillant à une température fixe de 30°C, 50°C et 60°C et une conductivité fixée à 307µS/cm.

La force ionique permet le calcul de coefficient d'activité nécessaire pour le calcul de produit d'activité ionique (IAP).

Ainsi, après conversion du produit d'activité ionique IAP en sursaturation δ selon la relation empirique suivante :

$$\delta = \frac{IAP}{K_s}$$

K_s : le produit de solubilité de calcite qui donne par l'expression suivante :

pK_s= 171.9065+0.077993.(T+273)-2839.319/(T+273)-71.595.log(T+273)

Avec 0°<T<90°C et $K_s = 10^{pK_s}$.

Les résultats sont résumés dans les tableaux III.7 – III.8- III.9 suivant :

Tableau III.7 : les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	Δ(/calcite)
30	5.65	30.00	307	0.000215
30	6.53	30.00	307	0.00172
30	7.49	30.00	307	0.0158
30	8.10	30.00	307	0.0634
30	8.33	30.00	307	0.106
30	8.43	30.00	307	0.132
30	8.56	30.00	307	0.1752
30	8.64	30.00	307	0.2078
30	8.67	30.00	307	0.2214
30	8.68	30.00	307	0.2261
30	8.68	29.50	307	0.2187
30	8.66	28.50	307	0.1957
30	8.58	27.00	307	0.1481
30	8.49	25.00	307	0.1045
30	8.44	23.00	307	0.07935
30	8.43	20.50	307	0.0616
30	8.43	18.75	307	0.0516
30	8.43	17.75	307	0.04623
30	8.44	16.50	307	0.0408

Tableau III.8 : les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	Δ(/calcite)
50	5.78	30.00	307	0.000426
50	6.98	30.00	307	0.00634
50	7.76	30.00	307	0.038
50	8.25	30.00	307	0.114
50	8.40	30.00	307	0.1566
50	8.33	27.00	307	0.1089
50	8.14	20.00	307	0.0392
50	8.13	15.50	307	0.0231
50	8.19	12.00	307	0.0157
50	8.21	11.00	307	0.0138
50	8.25	10.00	307	0.0126
50	8.29	9.00	307	0.0111
50	8.33	7.50	307	0.0084
50	8.36	7.00	307	0.0078
50	8.42	6.00	307	0.0065
50	8.44	5.50	307	0.0057
50	8.46	5.50	307	0.006
50	8.48	5.00	307	0.0051
50	8.49	5.00	307	0.0052

Tableau III.9 : les résultats expérimentaux de l'expérience de A. LOUADJ par la méthode de pH critique.

T (°C)	pH	TCa(°F)	K(µS/cm)	Δ(/calcite)
60	5.78	30.00	307	0.0043
60	7.20	30.00	307	0.112
60	7.81	30.00	307	0.4504
60	8.14	30.00	307	0.9445
60	8.09	25.00	307	0.587
60	7.78	20.00	307	0.187
60	7.76	13.50	307	0.0814
60	7.87	9.50	307	0.0517
60	7.97	7.50	307	0.0403
60	8.01	7.00	307	0.0384
60	8.06	6.50	307	0.037
60	8.09	6.00	307	0.0337
60	8.14	5.50	307	0.0317
60	8.16	5.00	307	0.0273
60	8.17	4.50	307	0.0227
60	8.18	4.50	307	0.0232
60	8.19	4.50	307	0.0237
60	8.20	4.50	307	0.0243
60	8.19	4.25	307	0.0212

III.4.5. Partage de la base de données

La base de données obtenue inclue des données expérimentales sur le pH, la concentration de calcium, la température aussi bien que la conductivité de l'eau. En cette étude, 119 données expérimentales ont été rassemblées de différentes littératures.

Avant de débuter la construction du modèle, l'ensemble de données a été divisé en trois ensembles, chaque ensemble permet de réaliser les trois phases: apprentissage, test, et validation.

Étant donné que certains auteurs suggèrent que les données d'apprentissage devraient être <75-85% de l'ensemble total de données [54], la répartition suivante a été choisie:

Ensemble 1 : 60% des données sont utilisées pour l'apprentissage; 20% pour tester le réseau de neurones et 20% pour le valider comme le montre (le tableau III.10).

Ensemble 2 : 70% des données sont utilisées pour l'apprentissage; 15% pour tester le réseau de neurones et 15% pour le valider comme le montre (le tableau III.11).

Ensemble 3 : 80% des données sont utilisées pour l'apprentissage; 10% pour tester le réseau de neurones et 10% pour le valider comme le montre (le tableau III.12).

Dans cette étape, les 119 données expérimentales rassemblées ont été divisées en trois sous-ensembles :

- Un ensemble pour l'apprentissage (60% / 70% / 80%);
- Un ensemble pour la phase de validation (20% / 15% / 10%);
- Un ensemble pour le test (20% / 15% / 10%);

Tableau III.10 : Partage de la base de données de l'ensemble 1.

	Apprentissage	test	Validation	total
Nombre de données total	60%	20%	20%	100%
Données de la base	73	23	23	119

Tableau III.11 : Partage de la base de données de l'ensemble 2.

	Apprentissage	test	Validation	total
Nombre de données total	70%	15%	15%	100%
Données de la base	85	17	17	119

Tableau III.12 : Partage de la base de données de l'ensemble 3.

	Apprentissage	test	Validation	total
Nombre de données total	80%	10%	10%	100%
Données de la base	97	11	11	119

III.4.6. Choix du meilleur modèle

Lors du choix du modèle idéal, deux facteurs doivent être pris en compte : l'erreur de la somme des carrés (SOS) et le coefficient de corrélation (R). Le modèle choisi doit respecter le principe des essais et erreurs, avec une préférence pour les valeurs SOS plus petites et les valeurs R plus proches de 1. L'efficacité du modèle peut être prédite grâce au coefficient de corrélation R. Une valeur R satisfaisante est généralement supérieure à 0,5, tandis qu'une valeur R exceptionnelle est supérieure à 0,9.

III.4.7. Calcul des erreurs

Pour évaluer la qualité du modèle, il faut analyser les paramètres statistiques énumérés ci-dessous : le coefficient de corrélation (R) et l'erreur quadratique moyenne (REQM). Les formules utilisées pour calculer ces paramètres statistiques sont les suivantes :

$$R = \frac{\sum_{k=1}^{N}(y_{exp}-\bar{y}_{exp})(y_{pred}-\bar{y}_{pred})}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N}(y_{exp}-\bar{y}_{exp})^2 \sum_{k=1}^{N}(y_{pred}-\bar{y}_{pred})^2}} \quad \text{(III.1)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N}(\sum_{k=1}^{n}(y_{exp} - y_{pred})^2)} \quad \text{(III.2)}$$

Avec :

N : le nombre des expériences

$y_{exp}\ et\ y_{pred}$: La capacité mesurée et prédite, respectivement.

$\bar{y}_{exp}\ et\ \bar{y}_{pred}$: Les valeurs moyennes des capacités mesurées et prédites, respectivement.

En plus de ces paramètres classiques couramment utilisés pour juger de la qualité de l'ajustement, des études récentes [55] ont montré que la validation interne est considérée comme nécessaire pour valider le modèle. À cette fin, nous avons calculé des coefficients de validation croisée leave-one-out (Q^2_{LOO}) pour évaluer le pouvoir prédictif interne du modèle développé. Ce paramètre peut être calculé en renvoyant l'équation suivante :

$$Q^2_{LOO} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{apprentissage}(y_{\exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^{apprentissage}(y_{exp} - \bar{y})^2} \quad \text{(III.4)}$$

y_{exp} , y_{pred} et $\bar{y}$: La capacité d'adsorption mesurée, prédite et moyenne des échantillons utilisés durant la phase d'apprentissage.

Une valeur de $Q^2_{LOO} > 0{,}5$ est considérée comme satisfaisante, alors qu'une valeur $Q^2_{LOO} > 0.9$ est jugée excellente.

De plus, la validation externe est une méthode de validation importante et nécessaire pour déterminer la capacité de généralisation et la véritable capacité prédictive des modèles RNA en divisant l'ensemble de données disponible en un ensemble d'apprentissage et deux autres ensembles externes pour la prédiction et la validation. Le pouvoir prédictif extrinsèque du modèle développé a été évalué à l'aide des paramètres suivants :

$$Q^2_{exp-test} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{test}(y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^{test}(y_{exp} - \bar{y}_{app})^2} \quad \text{(III.5)}$$

$$Q^2_{exp-val} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{val}(y_{exp} - y_{pred})^2}{\sum_{i=1}^{val}(y_{exp} - \bar{y}_{app})^2} \quad \text{(III.6)}$$

III.5. Résultats et discussions

III.5.1. Analyse des données

Le tableau III.13 fournis une ventilation statistique des données d'entrée et de sortie, y compris la moyenne arithmétique (équation III.7), l'écart type (équation III.8) et les valeurs minimales et maximales.

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \quad \text{(III.7)}$$

$$DS = \left(\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x - \overline{x})^2\right)^{1/2} \quad \text{(III.8)}$$

Tableau III.13 : Analyse statistique des données numériques d'entrée et de sortie.

		Moyenne	DS	Min	Max
Variables d'entrée	**T(°C)**	38.31	14.63	10	60
	pH	7.80	0.71	5.65	8.68
	TCa(°F)	17.17	10.29	0.5	32.2
	K(µS/cm)	375.11	296.83	52.9	2860.9
Variable de sortie	**Q (mg/g)**	2.75	5.99	0.00008	27.24

III.5.2. Architectures de modèles neuronaux obtenus

Les résultats de l'optimisation des architectures des RNA utilisées pour chaque division sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.14 : Les résultats de l'optimisation des architectures des RNA.

Division	Itération	RN optimale	R Coefficient de corrélation	SOS	Fonction de transfert CC	Fonction de transfert CS
60_20_20	100	4-[11]-1	App =0.913063 Tes =0.992013 Val =0.908239	0.005252 0.000555 0.002549	Tanh	Logistic
	500	4-[2]-1	App =0.876893 Tes =0.995080 Val =0.918366	0.007207 0.000152 0.001955	logistic	Logistic
	900	4-[8]-1	App =0.894925 Tes =0.994070 Val =0.903174	0.006368 0.000321 0.002611	exponentiel	logistic
	1300	4-[12]-1	App =0.884483 Tes =0.994347 Val =0.906509	0.006858 0.000215 0.002586	exponentiel	logistic
70_15_15	1000	4-[18]-1	App =0.851742 Tes =0.955537 Val =0.956186	0.008217 0.000162 0.001307	exponentiel	logistic
	2000	4-[9]-1	App =0.875637 Tes =0.915440 Val =0.934734	0.007008 0.000341 0.001986	Tanh	logistic
	2500	4-[5]-1	App =0.877602 Tes =0.928762 Val =0.942895	0.006956 0.000578 0.001732	Tanh	logistic
	3000	4-[12]-1	App =0.853303 Tes =0.908832 Val =0.921919	0.008119 0.000799 0.002600	Tanh	logistic
80_10_10	100	4-[16]-1	App =0.861485 Tes =0.998868 Val =0.905000	0.007167 0.000243 0.001948	exponentiel	logistic
	300	4-[6]-1	App =0.860468 Tes =0.998704 Val =0.904185	0.007064 0.000528 0.001857	exponentiel	logistic
	600	4-[2]-1	App =0.861162 Tes =0.998506 Val =0.907414	0.007052 0.000368 0.002335	exponentiel	logistic
	1200	4-[6]-1	App =0.873117 Tes =0.999169 Val =0.907210	0.006399 0.000274 0.002414	exponentiel	logistic

D'après le tableau III.13 et la figure III.2, la meilleure architecture du RNA est de 4-[11]-1 pour la division 60%, 20%, 20%.

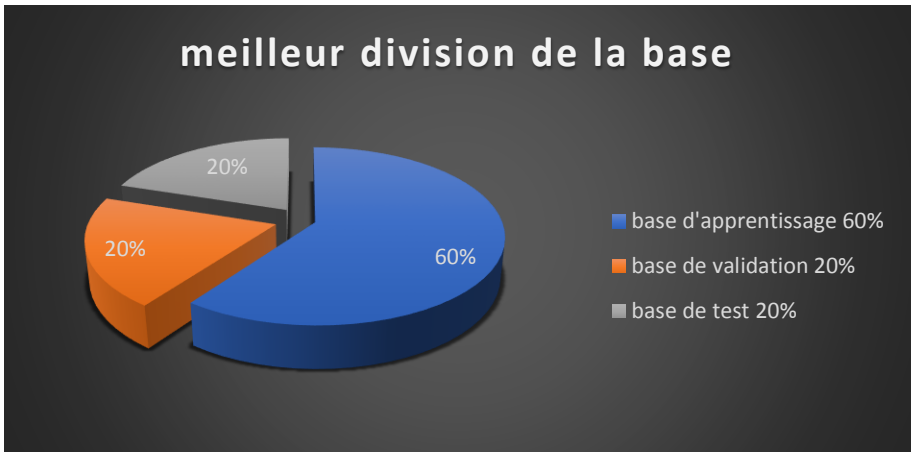


Figure III.2 : Représentation graphique du la meilleure division de la base de données.

Les valeurs SOS du paramètre du système calco-carbonique dans les trois sous-ensembles (apprentissage, test et validation) sont jugées relativement acceptables dans les modèles neuronaux qui ont été conçus et optimisés. De plus, les coefficients de corrélation R dans ces modèles neuronaux sont presque équivalents à un, démontrant l'efficacité impressionnante de la méthodologie neuronale développée.

Tableau III.15 : Architecture du meilleur modèle obtenu.

Couches	Nombres de neurones	Fonctions d'activation
Couche d'entrée	4	(aucune)
Couche cachée	11	Tanh
Couche de sortie	1	logistic
Algorithme d'apprentissage	BFGS 50	
Fonction d'erreur	Somme des carrés (SOS)	

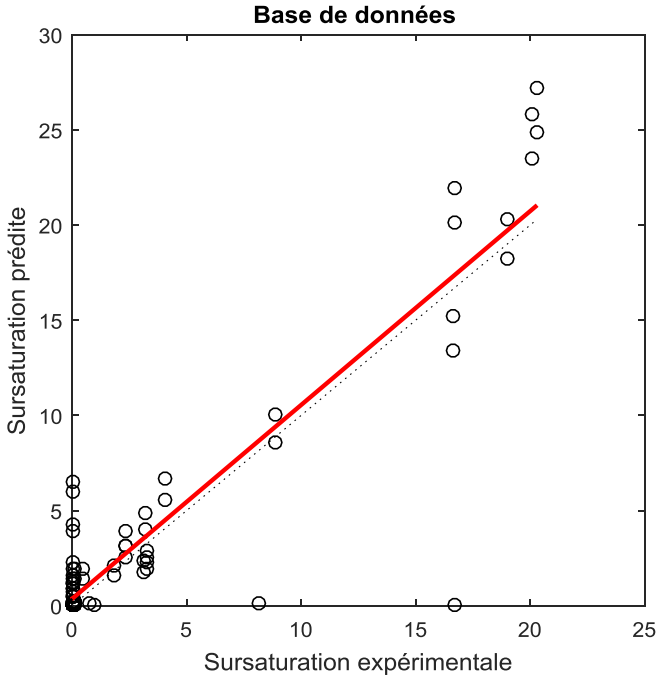
Tableau III.16 : Valeurs de R et de SOS

	Apprentissage	***Test***	***Validation***
R	**0,913**	**0,992**	**0,908**
SOS	**0,0052**	**0,0005**	**O,0025**

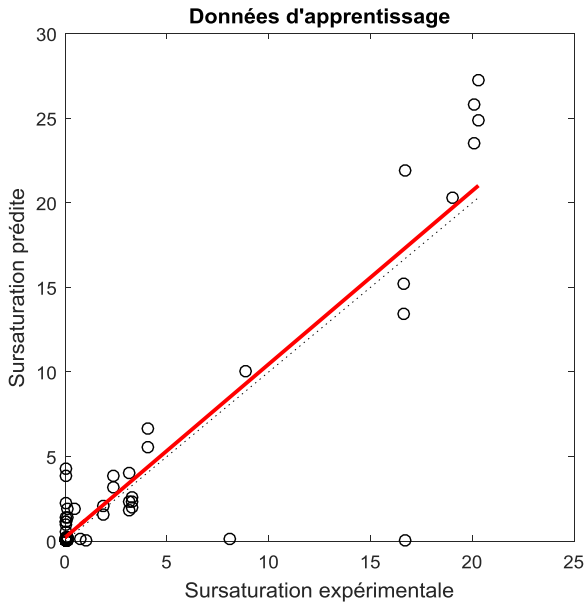
III.5.3. présentation des résultats

Une comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées par le RNA pour la totalité de la base de données ainsi que pour les trois sous-ensembles : apprentissage, test et validation est donnée dans la figure III.3 dans laquelle sont tracés:

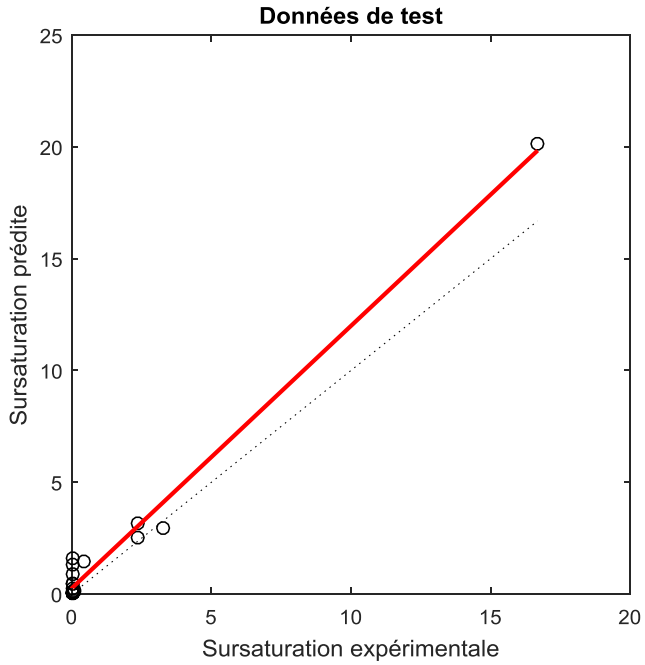
- Les sorties en fonction des objectifs par des cercles ;
- Le meilleur ajustement linéaire par une ligne pointillée ;
- L'ajustement parfait par une ligne continue.



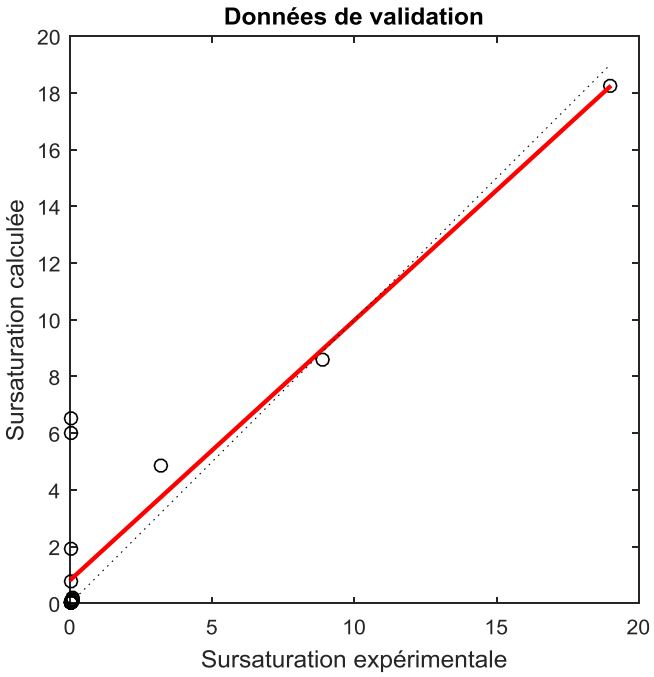
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure III.3 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées par le RNA pour la totalité de la base de données (a), la phase d'apprentissage (b), de test (c), et de validation (d).

Interprétation

Vue l'étroitesse de l'écart entre les données expérimentales et les résultats fournis par le modèle neuronal traduit par le nuage de points au voisinage de la bissectrice, le RNA optimisé est jugé efficace dans la prédiction de la capacité d'adsorption dans la gamme des données d'entrée contenus dans l'ensemble d'apprentissage.

Une analyse de régression linéaire entre les sorties (valeurs calculées) et les objectives (valeurs expérimentales) correspondantes a été effectuée en utilisant la fonction *postreg* de MATLAB pour les données d'apprentissage, de test, de validation et puis pour l'ensemble de toutes les données. *Postreg* donne trois paramètres : les deux premiers *(m)* et *(b)* correspondent, respectivement, à la pente et l'ordonnée à l'origine de la meilleure régression linéaire. La troisième variable est le coefficient de corrélation *(R)* entre les sorties et les cibles. Les résultats sont regroupés dans le tableau III. 16.

Tableau III. 17 : Résultats de la régression linéaire

	Apprentissage	***Test***	***Validation***	***Total***
R	0,913	0,992	0,908	O,919
M	1,024	1,173	0,916	1,018
B	0,222	0,262	O,282	0,262

Sachant qu'un ajustement parfait correspond à $m = 1$, $b = 0$ et $R = 1$, les valeurs présentées ci-dessus prouve que l'approche neuronale proposée donne des résultats satisfaisants. Cette constatation "préliminaire" doit être vérifiée en évaluant d'autres coefficients statistiques**.**

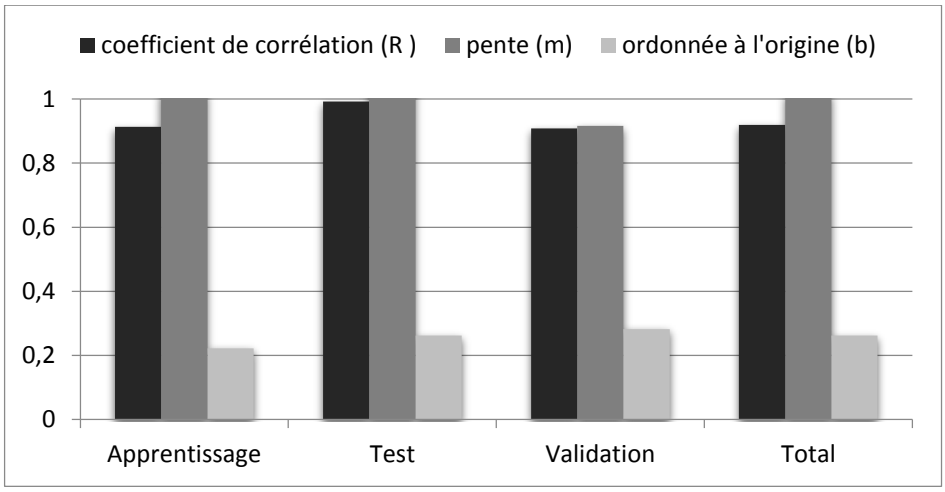


Figure III.4 : Résultats de régression entre les valeurs expérimentales et celles prédite par le RNA

III.5.4. Performances du modèle

L'accent est mis les performances du modèle neuronal obtenu. Les résultats peuvent être résumés par le tableau III.18.

Tableau III.18 : Evaluation des performances du modèle.

	Donnée d'apprentissage	***Données de test***	***Données de validation***
REQM	0.5435	0.6732	0.8410
Q^2_{Loo}	0.862	0.761	0.713

Interprétation

Le modèle neuronal optimisé présente des écarts négligeables par rapport à ses résultats prédits. Les coefficients (R^2), qui vont de 0 à 1, indiquent dans quelle mesure la variable dépendante est prise en compte par le modèle. La précision du modèle augmente à mesure que R^2 approche de 1. Les coefficients de corrélation obtenus à partir du modèle neuronal démontrent la base solide du modèle et sa capacité à prédire divers paramètres avec confiance.

Pour évaluer la précision du modèle et sa capacité à faire des prédictions, REQM est utilisé. Les modèles qui présentent des valeurs plus faibles sont plus fiables dans leurs prédictions.

Ainsi les valeurs des coefficients de validation croisée leave-one-out (Q^2_{Loo}) obtenus, pour les trois sous-ensembles - apprentissage, test et validation - fournissant une validation supplémentaire de notre modèle neuronal.

III.3.5. Analyse de sensibilité

Le tableau III.19 et la figure III.5 illustrent la contribution de chaque variable d'entrée (T, pH,TCa, K) sur la sortie du RNA (δ).

Tableau III.19 : Analyse de sensibilité des paramètres d'entrées

Paramètre	Importance (%)
T(°C)	**29.52%**
pH	**32.56%**
TCA(°F)	**26.29%**
K(µS/cm)	**11.63%**

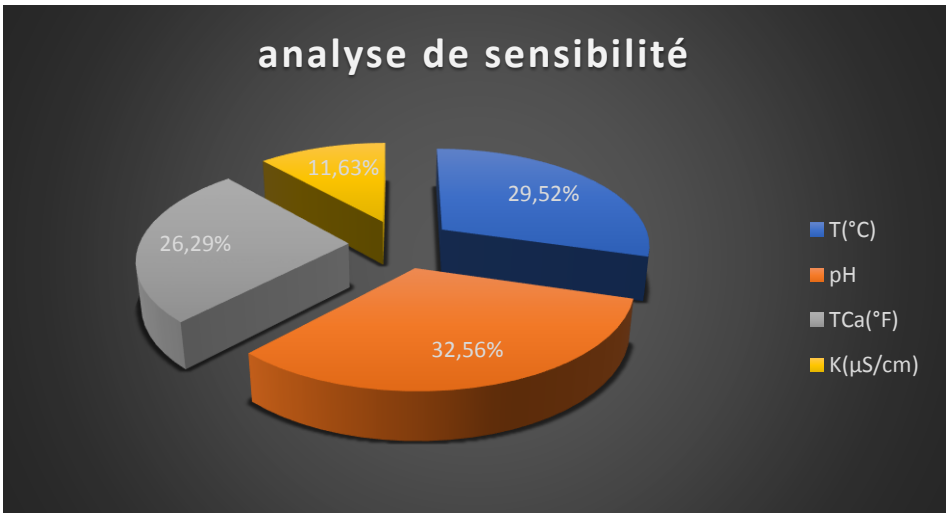


Figure III.5 : Présentation des pourcentages de contribution de chaque variable d'entrée sur la sortie du système calco-carbonique.

Ainsi, le pourcentage de contribution relative de chaque variable dépasse 5% montrant ainsi l'importance des variables sur la sortie du RN [56] et confirment par conséquent leur choix durant la réalisation de la partie expérimentale. Cependant, parmi les paramètres d'entrée considérés, le pH détient la contribution la plus importante suivie respectivement par la température et le titre calcique de l'eau. Le système est jugé moins sensible au reste des paramètres qui présentent pratiquement la même contribution.

III.4. Conclusion

Ce chapitre est consacré à la modélisation neuronale de l'équilibre calco-carbonique. La première section détaille les différentes méthodes utilisées et décrit les différentes étapes impliquées, y compris le logiciel utilisé et la méthodologie de modélisation. Passant à la deuxième section, nous présentons les résultats obtenus à savoir l'architecture et les caractéristiques des modèles les plus efficaces générés, notamment le RNA optimal pour prédire la susrsaturation d'une eau par rapport à la calcite, De plus, nous fournissons une estimation des erreurs permettant dans la sélection du meilleur modèle, tels que le calcul de REQM et Q_{LOO}. Les valeurs obtenues ont confirmés la performance du meilleur modèle développé.

Enfin, l'analyse de sensibilité des paramètres d'entrée confirme le bon choix des quatres paramètres proposée au début de l'étude.

Conclusion Générale

L'objectif de ce projet de fin d'étude et de modéliser le système de l'équilibre calco-carbonique en fonction de la température, le pH, le titre calcique et la conductivité en eau par réseau neurones artificiels (RNA).

Une base de donnée créée à partir des résultats expérimentaux recueillis ont été utilisée pour la modélisation neuronale système calco-carbonique en utilisant comme outil de conception le logiciel STATISTICA v. 8.0 (Stat Soft, Inc.).

Notre étude est centrée sur l'utilisation de réseaux de neurones artificiels pour modéliser le système calco-carbonique de l'eau. Pour cela, nous avons construit un modèle neuronal unique. Ce modèle est optimisé pour prévoir l'évolution de paramètres difficiles à mesurer en ligne. Le modèle ARN est composé de quatre neurones dans la couche d'entrée, qui sont la température, le titre calcique, le pH et la conductivité de l'eau. Il y a aussi une couche cachée avec un nombre variable de neurones qui est optimisé pendant le processus d'apprentissage et un neurone dans la couche de sortie, qui est la sursaturation. Le meilleur modèle ARN a été obtenu en utilisant l'algorithme d'apprentissage de type "BFGS" avec la stratégie d'essai et d'erreur. L'architecture du meilleur modèle est [4-11-1]. Suite à cela, nous avons effectué une analyse de sensibilité.

Sur la base des résultats obtenus, on peut conclure que le modèle développé est convaincant. Les valeurs d'erreur calculées pour les trois ensembles de données - apprentissage, test et validation - variaient entre 0,000162 et 0,008217, avec des valeurs R supérieures à 0,8500. De plus, une analyse de sensibilité a été effectuée pour déterminer l'impact des paramètres d'entrée sur la sortie (δ), et il a été découvert que la majorité des paramètres avaient des contributions significatives. Cela valide encore l'excellence du modèle selon ces paramètres.

Semblable à d'autres objectifs de modélisation principaux, le modèle ARN a été développé pour prévoir divers paramètres dans plusieurs domaines, ce qui entraîne une diminution du temps, des ressources et des coûts associés à la conduite d'expériences.

Étant donné qu'il n'y a pas de méthode établie pour sélectionner le modèle neuronal le plus approprié pour un problème particulier, cette tache peut être considérée

plus comme une approche artistique que scientifique. Par conséquent, le processus d'essais et d'erreurs peut parfois devenir ardu.

Nous réfléchissons actuellement à la possibilité que nous ayons atteint les objectifs établis pour cette étude.

Il y a plusieurs perspectives et pistes à considérer, notamment :

- Augmenter la taille de la base de données en incluant plus de données.
- Ajouter l'effet d'autres paramètres d'entrées et d'autres sorties.
- Intégration de méthodologies alternatives d'intelligence artificielle.

Références Bibliographiques

1. A. Kouadio, cours traitement des eaux, Filière professionnelle de technologie des aliments, OmniChimie et Services Industriels de Côte d'Ivoire, page : 106.
2. B.Hamroni, M.Dhahbi. calco-carbonic equilibrium calculation. Desalination, 152 (2002) 167–174.
3. D.M. Kern, J. Chem. Ed., 37 (1960) 14.
4. P. Jones, M.L. Hagget and J.L. Longridge, J. Chem. Ed., 41 (1964) 610.
5. W. Stumm and J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, Wiley Interscience, N.Y., 1970.
6. B.B.R.Bigou, S.B.Zinsou, Etude de la mise à l'équilibre calco-carbonique de l'eau : Cas de la station d'eau de Vèdoko, Rapport de la formation de Licence proffesionnelle, 2011.
7. E.Ribani, « purification de l'eau dans l'industrie », 2003.
8. N.Harkabus, « étude de la mise à l'équilibre de l'eau avec diminutiondu potentiel de la dissolution du plomb », Mémoire de fin d'étude, école nationale du génie de l'eau et l'environnement de strasbourg, 2006.
9. H. Elfil , " Etude des mécanismes, de la prévision et de prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium ", Habilitation universitaire, université de Gabes, 2005.
10. A.Neville,T.Hodgkiess, A.P.Morizote. Studies of the deposition of $CaCO_3$ on strainless steel surface by a novel electrochemical, J Cryst Growth, 1999:198-199:738-743.
11. A.M.Abdel-Gaber, A.B.Abd-EHNabey , E.Kharis, D.E.Abo-Et Khalek. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution. Desalination. (2011):278:337-342.
12. R.Tour, N.Dkhireche, M.Ebn Touhami, M.Lakhrissi, B.Lakhrissi, M.Sfaira. Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharides derivatives Part EIS study. Desalination. (2009), 249:922-928.
13. L.N. Plummer et N. Busenberg, " Valeurs de coefficient de HENRY en fonction de la température", 1982.

14. A.Karar, F.Naamoune, A.Kahoul. Chemical and electroche mical study of the inhibition of calcium carbonate precipitation using citric acid and sodium citrate. Desalln Water Treat. 2016;57(35): 16300-16309.
15. Z.Belarbi, J.Gamby, L.Makhlou, B.Sotta, B.Tribollet. Inhibition of calcium carbonate precipitation by aqueous extract of Paronychiaargentea. J Cryst Growth. 2014:386:208-214.
16. E.R.McCartney, A.E.Alexander. The effect of additives upon the process of crystallization. I. Crystallization of calcium sulfate. J Col Sci. 1958:13:383-396
17. M.AlRoomi, K.F.Hussian. Application and evaluation of novel acrylic based $CasO_4$, Inhibitors for pipes. Desalination. 2015:355:33-44
18. N. Wada, K. Yamashita, T. Umegaki, Effects of carboxylic acids on calcite formation in the presence of Mg2+ ions, J. Col. Interface Sci. 212 (1999) 357–364.
19. M.M. Reddy, A.R. Hoch, Calcite crystal growth rate inhibition by polycarboxylic acids, J. Col. Interface Sci. 235 (2001) 365–370.
20. K.J. Westin, A .C. Rasmuson, Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 359–369.
21. O. Devos, C. Gabrielli, B. Tribollet, Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition, Electrochim. Acta 51 (2006) 1413–1422.
22. N. Abdel-Aal, K. Sawada, Inhibition of adhesion and precipitation of CaCO3 by aminopolyphosphonate, J. Cryst. Growth 256 (2003) 188–200.
23. H.Beddiaf. la qualité de l'eau sur les conduits de réseau d'AEF de les régions(HMD-touggourt) 2017.
24. M. Saide, M. Dakmouche. Aperçu sur la corrosion : Rapport interne. Université Kasdi Merbah Ouargla, (2008-2009).
25. M.Kyoisse . Thème UNAH Boumerdesse. Le phénomène de corrosion et leur type et formes ces influences sur l'acier, Landon It. (Traitement des matériaux. Corrosion de chimie du surface) P : 401, 402, 403, 404, 406, 407, 410, 411.
26. S.Cherfouh. Thème (centre universitaire Ouargla 1996). (Corrosion bactérienne des ouvrages pétroliers). P : 1, 3, 4, 5.
27. A. Zeghloul ; Mécanismes D'endommagement des Structures, Unité de Formation et de Recherche, Université-Mez.

28. Y. Oussar. ‘‘Réseaux d’ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus.’’ Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris, France, 2008.
29. M.Benne. ‘‘Les réseaux de neurones pour la modélisation et le contrôle du procédé d'évaporation : expérimentations et applications industrielles en sucrerie de cannes.’’ Thèse de doctorat, l'Université de La Réunion. La Réunion, France, 1999.
30. M.Y. Ammar. ‘‘Mise en œuvre de réseaux de neurone pour la modélisation de cinétique réactionnelles en vue de la transposition batch/continu.’’ Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse. Toulouse, France,2007.
31. A. Chamekh. ‘‘Optimisation des procédés de mise en forme par les réseaux de neurones artificiels.’’ Thèse de doctorat, Institut des Sciences et Techniques de l’Ingénieur d’Angers. Angers, France,2007.
32. S.Haykin. “Neural networks - A comprehensive foundation macmillan collège publishing company’’, New York,(1944).
33. P.Gallinari, O.Gascuel. (1996) Statistique, apprentissage et généralisation. Application aux réseaux de neurones. Revue d’intelligence artificielle.
34. H.N.Mhaskar, C.A.Micchelli. (1994) Dimension-independent bounds on the degree of approximation by neural networks. IBM Journal of Research and Development. 38(3), 277–284.
35. K.Viriyametanont. ‘‘Reconnaissance physique et géométrique d’éléments en beton armé par radar et réseaux de neurones artificiels.’’ Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. Toulouse, France, 2008.
36. Latifa Khaouane. '' Etude et modélisation de la biosynthèse des antibiotiques : cas de pleuromutiline.'' Thèse de doctorat, Université Dr Yahia Fares de Médéa. Algerie, 2013.
37. :T.Poggio,F.Girosi. “Network for approximation and learning procceedings of the IEEE.vol. 78,n°9.p. 1481-1497,(1990).
38. A.Cherif. “Réseaux de neurones, SVM et approches locales pour la prévision des séries temporelles. Thèse de doctorat, Université Fançois Rabelais de Tours, France,(2013).
39. A.Le Cun. “Une procédure d’apprentissage pour réseau à seuilassymétrique’’, Cognitiva 85, Paris, France, (1985)

40. C.Si-Moussa. “Modélisation des équilibres de phases à pression élevées par les réseaux de neurones artificiels’’, Thèse de doctorat en génie chimique, Ecole Nationale polytechnique, El-Harrach, Alger,(2010).
41. M.Laidi. “Etude et modélisation d’un réfrigérateur solaire’’. Thèse de doctorat, université de Médéa, Algérie,(2013).
42. M.Sediri. “Contribution a la modélisation de l’adsorption dynamique : Etude comparative’’, Thèse de doctorat, université de Médéa, Algérie, (2017)
43. L.Bal. ‘‘Modélisation du retrait et du fluage du béton par réseaux de neurones.’’ Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille. Lille, France,2009.
44. Hebb D.O.The organisation of behavior, Wiley, New-york, (1949).
45. : H.S.Liao, C.H.Wen.“Artificial neural networks classification and clustering of methodologies and applications-literature analysis from1995 to 2005’’, Expert systems with applications, 32(1), 1-11,(2007).
46. M.Laidi, S.Hanini. “Optimal solar COP prediction of a solar-assisted adsorption refrigeration system working with activated carbon/methanol as working pairs using direct and inverse artificial neural network’’. Int. J. Refrig, 36, 247-257, (2013).
47. P.Marc. - “ Réseaux De Neurones “, Thèse de doctorat de l’Université Laval (France),2004.
48. H.Elfil, « Etude des mécanismes, de la prévision et de prévention de l'entartrage par les carbonates et les sulfates de calcium », Habilitation universitaire, université de Gabes, 2005.
49. H.Elfil, H.Roques, « Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon », Desalination, V. 137, (2001), 177-186.
50.] S.BENSLIMANE, « Etude chimique des eaux naturelles en Algérie (région de Batna) : développement de méthodes expérimentales et de calculs pour l’étude des propriétés (équilibre calco-carbonique, corrosion, dépôts,…) et du traitement (déminéralisation, conditionnement…) de ces eaux ». Thèse de doctorat, Université El-hadj Lakhdar-Batna, Algérie (2017).
51. A Louadj, MW Naceur, H Elfil - Academic Journal of Civil Engineering, 2018.
52. H. Elfil, " Phénomène d'entartrage : Système Calco-carbonique CaCO-COz-H20 " Centre de Recherche et des Technologie de l'eau, MEDREC, 2006.

53. A. Louadj, " Simulation des phénomènes d'entartrage : étude du système calco-carbonique des eaux saumâtres", Mémoire de magister, Département de Chimie Industrielle, Université de Saad Dahleb, Blida, 2008.
54. T J Casey, " Water stabilisation and corrosion control ", Aquavarra Research R&D Publications, Paper 2, April 2009
55. Hamadache M., Benkortbi O., Hanini S., Amrane A., Khaouane L., Si Moussa C., (2016), A Quantitative Structure Activity Relationship for acute oral toxicity ofpesticides on rats: Validation, domain of application and prediction, Journal of Hazardous Materials 303: 28–40.
56. Khaouane L., Benkortbi O., Hanini S. et Si-Moussa C. (2013), Modeling of an Industrial Process of Pleuromutilin Fermentation Using Feed-Forward Neural Networks, Brazilian Journal of Chemical Engineering 30(1): 105-116.