République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ DE MEDEA

Faculté de technologie

Département de Génie Des Procédés et Environnement

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES DE MASTER

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

Thème :

Prédiction de la sélectivité des polymères

Présenté par :

BENMAMI ELHACEN

BADRI SAAD

Proposé et Dirigé par :

Dr. Hasnawi Hanaa

Membres de jury :

Ferghani Zineb	Université de Médéa	**Président**
Boukelkel Asmaa	Université de Médéa	**Examinateur**

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020/2021

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon Dieu créateur pour le courage et la patience qu'il m'a donné pour faire le travail.

Mes premiers remerciements à **M^me^ Hasnawi Hanaa** Pour la confiance que vous m'avez témoignée en me présentant le sujet de votre recherche, et pour tous les conseils avisés que vous m'avez prodigués tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à vous renouveler à cette occasion ma gratitude pour sa grande présence, sa compréhension et ses encouragements.

Les mots ne peuvent exprimer ma gratitude envers **mes parents**, mes sœurs et mes proches pour avoir été à mes côtés.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon collègue **Saad Badri** pour sa participation à ce travail.

Mes remerciements à tous mes amis du groupe de génie chimique.

En conclusion, je tiens à remercier tous les professeurs et toutes les personnes qui m'ont donné le goût des sciences et des lettres.

Elhacen.

Remerciements

Louange à Dieu, et prières et paix soient sur le Messager de Dieu, quant à ce qui suit

En tout premier lieu, parce que la tradition l'exige certes, mais surtout parce qu'il le mérite, je tiens à remercier **Mme Hasnaoui Hanaa**, qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail, pour ses aides précieuses qui ont judicieusement éclairé mon chemin vers l'aboutissement et la réussite de la concrétisation de ma thèse de MASTER.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude à mes parents, mon frère mes sœurs et ma femme et les personnes chères à mon cœur pour avoir été à mes côtés.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années d'études. Je ne peux conclure sans un mot de remerciement à tous mes enseignants et à tous mes collègues.

SAAD.

ملخص

في هذا العمل ، تم إنشاء نموذج غير خطي للتنبؤ بفصل نظام CO2 / N2 لـ 25 هيكلًا من المواد الهجينة من الدرجة الثانية التي تشكل شبكات بلورية معدنية عضوية أو تشكل أطر تكتوسيليكات زيوليت ZIF. تم مسح الهياكل الى D3 بواسطة برنامج VISTA وبواسطة هذا الأخير تم اختار 8 واصفات الأطر العضوية المعدنية.

تم استخدام الواصفات المختارة بالإضافة إلى درجة الحرارة كمدخلات لتطوير نماذج الشبكة العصبية الاصطناعية (ARN). النماذج غير خطية وقد تم تقييمها بواسطة طرق التحقق الخارجية. تشير النتائج التي تم الحصول عليها إلى القدرة الممتازة للـ RNA التي تم الحصول عليها للتنبؤ بانتقائية CO2 / N2 في هذه المجموعة من البوليمرات ذات المعلمات الإحصائية المرضية التالية R = 0.9

REQM = 0.21, Q =0.9

الكلمات الجوهرية :

هيكل عضوي معدني ، الانتقائية ، شبكة الخلايا العصبية ، الغاز ، التنبؤ ,نموذج.

Résumé

Dans ce travail, un modèle non linéaire est établi pour la prédiction de la séparation du système CO_2/N_2 pour 25 structures de matériaux hybrides classe II formant des réseaux cristallins métal-organique MOF ou formant des charpentes tectosilicates zéolitiques ZIF.les structures ont été numérisés en 3D par le logiciel VISTA et par ce dernier on a sélectionné 8 descripteurs des MOFs.

Les descripteurs sélectionnés en plus de la température ont été utilisés comme des entrées pour développer des modèles de réseaux neuronaux artificiel (RNA) . Les modèles sont non linéaires et ont été évalués par des méthodes de validation externes. Les résultats obtenus indiquent l'excellente aptitude de RNA obtenu à prédire la sélectivité CO2/N2 dans cet ensemble de polymères avec des paramètres statistiques satisfaisants R =0.9,

REQM = 0.21, Q =0.9

Mots clés : MOF, sélectivité, réseau de neurone, gaz, prédiction, un modèle.

Abstract

In this work, a nonlinear model is established for the prediction of the CO_2 / N_2 system separation for 25 structures of class II hybrid materials forming MOF organic metal crystal lattices or forming ZIF zeolite tectosilicate frameworks. The structures were scanned in 3D by the VISTA software and by this last one selected 8 descriptors of the MOFs.

Descriptors selected in addition to temperature were used as inputs to develop artificial neural network (ARN) models. The models are non-linear and have been evaluated by external validation methods. The results obtained indicate the excellent ability of RNA obtained to predict the CO_2 / N_2 selectivity in this set of polymers with satisfactory statistical parameters R =0.9, REQM = 0.21, Q =0.9

Keywords: MOF, selectivity, neural network, gas, prediction, model.

Table des matières

ملخص .....

Résumé .....

Abstract .....

Table des matières .....

LISTE DES TABLEAUX .....

LISTE DES ACRONYMES .....

LISTE DES FIGURES .....

INTRODUCTION GENERALE 1

chapiteI : CHARPENTES MÉTAL ORGANIQUES (MOF) 4

I.1. Introduction 4

I.2. HISTORIQUE 4

I.3. DEFINITION 6

I.3.1. SOUS FAMILLE DES MOF 7

I.4. SYNTHESE DES MOFS 12

I.4.1. METHODE SOLVOTHERMAL 13

I.4.2. DIFFUSION DE LIQUIDE 14

I.4.3. DIFFUSION DANS L'AIR 14

I.4.4. METHODE ELECTROCHIMIQUE 14

I.5. CARACTERISATION 15

I.5.1. Diffraction des rayons X 16

I.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 16

I.5.3. Méthode BET 16

I.5.4. Techniques classiques 16

I.5.5. Diffusion de neutrons 16

I.5.6. Techniques (EXAFS, XANES et XPS) 17

I.5.7. Spectroscopies UV visible, IR et Raman 17

Table des matières

I.6. PROPRIETES 17
I.6.1. FLEXIBILITE 17
I.6.2. POROSITE 18
I.6.3. AUTRES PROPRIETES 19
I.7. APPLICATIONS 20
I.7.1. PURIFICATION DE GAZ 20
I.7.2. SEPARATION GAZEUSE 20
I.7.3. STOCKAGE DE GAZ 20
I.7.4. CATALYSE HETEROGENE 21
I.7.5. APPLICATIONS BIOMEDICALES 21
I.7.6 Capteur 22
I.8. Conclusion : 23
CHAPITRE II 24
TRANSPORT DANS LES MOFs 24
chapiteII : TRANSPORT DANS LES MOFs 25
II.1. Introduction 25
II.2. Transport de masse dans les MOFs 25
II.2.1. La diffusion: 26
II.2.2. La sorption 28
II.2.3. La perméabilité 31
II.2.4. Techniques expérimentale pour la détermination des paramètres de transfert des gaz 34
II.2.5. Les limites des techniques expérimentales de mesure de la perméation gazeux 37
II.3. Conclusion : 38
CHAPITRE III 39
LES RÉSEAUX DE NEURONES 39
chapiteIII LES RÉSEAUX DE NEURONES 40

Table des matières

III.1. Généralités 40
III.2. Historique 40
III.3. Définition : 41
III.4. Le neurone formel 41
III.5. Architectures du réseau 43
III.6. Perceptron multicouche 43
III.7. Procédure de modélisation neuronale 44
III.7.1. Sélection des données 44
III.7.2. Collecte des données 45
III.7.3. Séparation des bases de données 45
III.7.4. Normalisation des données 45
III.7.5. Choix du type de réseaux de neurones 45
III.7.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée 46
III.7.7. Choix de la fonction de transfert 46
III.7.8. Estimation des paramètres ou apprentissage 46
III.7.9. Validation et généralisation 47
III.8. Apprentissage des réseaux de neurones 47
III.9. Algorithme de rétro-propagation 48
III.10. Conclusion : 49
chapiteIV : MODELISATION 51
IV.1. INTRODUCTION 51
IV.2. l-LES ETAPES DE TRAVAIL 52
IV.2.1. Collecte des polymères hybrides type II à structure cristalline : 52
IV.2.2. Extraction des structures et des CIF trouvé au CCDC. 60
IV.2.3. Calcule des descripteurs par VESTA. 61
IV.2.4. Organisation des descripteurs sur fichier EXCEL: 61
IV.2.5. Importe la base des données par MATLAB 61

Table des matières

IV.3. Séparation de la base de données : 61
IV.4. Optimisation et conception du réseau de neurone 62
IV.4.1. Effet de l'algorithme d'apprentissage 64
IV.4.2. Effet de la fonction d'activation 65
IV.4.3. Effet de la normalisation 65
IV.4.4. Effet du nombre de neurones : 67
IV.4.5. Effet du nombre de couches cachées : 68
IV.5. Résultats et discussion 68
IV.5.1. Résultats d'optimisation 68
IV.5.2. Expressions mathématiques des modèles RNA obtenus 69
IV.5.3. Validation du modèle obtenu : 73
IV.5.4. Comparaison des résultats de modèle neuronale et de T. Watanab et al 74
CONCLUSION GENERALE 84
REFERENCES 86

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV-1 : Les sélectivités expérimentales et la structures des MOFs collectées 53
Tableau IV-2: Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés. 64
Tableau IV-3:Les algorithmes de normalisation. Méthode de prétraitement 66
Tableau IV-4: Structure des réseaux de neurones optimisés. 69
Tableau IV-5 : les poids et biais des entrées 70
Tableau IV-6 : les poids et biais des couches cachés 72
Tableau IV-7 : structure et sélectivité de la base de Monte-carlo 74

LISTE DES ACRONYMES

BR	Régularisation bayesienne.
CCDC	the Cambridge Cristallophique Data Centr.
EXP	Expérimentale.
LM	Levenberg-Marguardt.
MLP-ANN	Multilayer Perceptron Artificial Neural Network.
MMx	Mixed matrix.
MMM	Méthode des minimales et des maximales.
MMDS	Méthode de la moyenne et de la déviation standard.
MPA	Model population analysis.
PMC	Perceptron Multi-Couches.
Pred	Prédite.
QSPR	Quantitative Structure-Property Relationship.
REACH	Réglement sur l'Enregistrement, l'Evaluation, l'Autorisation et les restrictions des substances CHimiques.
IUCr	l'Union internationale de cristallographie.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Chronologie des avancées importantes dans le domaine des charpentes métallo-organiques et de la séparation des gaz..... 5
Figure I-2: Nombre d'articles publiés sur les MOF par année 5
Figure I-3: Entités inorganiques (clusters) (a : cation métallique seul ; b : dimères ; c: trimères). 6
Figure I-4:Exemples de matériaux hybrides organiques – inorganiques. 7
Figure I-5:Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5. 8
Figure I-6: Exemple de la structure en 3D des composés iso réticulaires (IRMOF). 9
Figure I-7: Les structures des quatre exemples des matériaux de l'Institut de 10
Figure I-8: Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes..... 11
Figure I-9:Représentation 3D des ZIF..... 11
Figure I-10: Exemples de Ligands utilisés dans la préparation des ZIF. 12
Figure I-11: METHODDE DE SYNTHESES DES MOF. 13
Figure I-12: Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOF. 14
Figure I-13:Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOF. 15
Figure I-14:Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation. 15
Figure I-15:Différentes manifestations de la flexibilité des MOF. 18
Figure I-16:La porosité de MIL-100 et la MIL-101. 19
Figure I-17:Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la Cu 3(btc)$_2$. 21
Figure I-18:Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En 22
Figure II-1:Phénomène de transfert de matière au travers un film..... 25
Figure II-2: Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur. 29
Figure III-1: Schématisation d'un neurone formel..... 42
Figure III-2: Réseau complètement connecté..... 43
Figure III-3: Réseau multi couche PMC. 44
Figure III-4: Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur. 48
Figure IV-1:Etapes à suivre pour préparer la base de données. 52
Figure IV-2 : Exemple de Calcule des descripteurs par VESTA. 61

LISTE DES TABLEAUX

Figure IV-3: Organigramme pour le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RNFF. 63
Figure IV-4: Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes d'EQM. 64
Figure IV-5: Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones. .. 65
Figure IV-6: Effet des méthodes de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes d'EQM. 67
Figure IV-7: Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones. 67
Figure IV-8: Performance du réseau de neurones à deux couches cachées en termes d'EQM minimale. 68
Figure IV-9: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CO_2 69
Figure IV-10 : Comparaison des résultats 70
Figure IV-11 : Comparaison des résultats obtenue par réseau de neurone et par Monte Carlo 82

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

La sélection des matériaux dans le domaine des structures métallo- organiques (MOF) est devenue un défi important en raison du grand nombre de composés signalés chaque année. Les MOF ont attiré une attention considérable au cours de la dernière décennie pour leur chimie de coordination intrigante et leur utilisation possible dans de nombreuses applications. La croissance rapide du nombre de structures cristallines a conduit à une situation où la plupart des matériaux rapportés sont à peine examinés au-delà de leur découverte initiale. Ainsi, il est très probable que des MOF avec des propriétés souhaitables pour des applications ciblées existent parmi les matériaux connus, mais cette identification n'a pas encore été faite. Le nombre énorme de MOF qui sont déjà connus signifie que relever ce défi de sélection de matériaux uniquement par des méthodes expérimentales est une perspective intimidante. En principe, les méthodes de calcul devraient pouvoir jouer un rôle utile dans ce domaine.

La modélisation informatique des MOF est régulièrement effectuée pour étudier l'adsorption et la diffusion moléculaires dans les MOF et fournit des informations détaillées au niveau atomique qui est souvent difficiles à obtenir par des méthodes expérimentales.

L'élaboration d'un modèle qui permettra de prédire la sélectivité des polymères aux gaz au moyen de la chémoinformatique. Cette dernière est une discipline scientifique qui consiste à étudier et résoudre des problèmes relatifs à la chimie en appliquant des méthodes informatiques. Nous nous intéresserons aux modèles "in silico", appelés modèles Quantitative Structure-propriete Relationships (QSPRs), mettant en relation la structure d'une molécule avec la sélectivité). Ces modèles quantifieront cette relation et mettront en exergue l'impact des propriétés de la molécule sur sa sélectivité. En se basant sur le modèle obtenu, on pourra faire la prédiction de la sélectivité de tout nouveau MOFs en un temps record et sans recourir à l'expérimentation.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et constitue une contribution dans l'exploitation des données expérimentales pour la collection et la validation des modèles publiés de prédiction de perméabilité des MOFs.

Le présent travail s'organise en quatre chapitres selon le plan suivant :

Le premier chapitre de ce mémoire présente les MOFs, leurs différentes classifications.

Le chapitre suivant introduire le transfert des gaz dans les films polymériques et les mécanismes de transfert de masse.

INTRODUCTION GENERALE

Les réseaux de neurones, les algorithmes d'apprentissage sont représentés dans un troisième chapitre.

Le dernier chapitre est divisé en deux parties : la première détaille la préparation de la base de données, le calcul des descripteurs et la modélisation neuronale pour la prédiction de la sélectivité, la deuxième partie pour la comparaison des résultats obtenus du modèle neuronale et les résultats calculés par MONTE-CARLO

La conclusion tirée à partir de ce travail est présentés à la fin du mémoire.

CHAPITRE I

CHARPENTES MÉTAL ORGANIQUES (MOFs)

chapiteI : CHARPENTES MÉTAL ORGANIQUES (MOF)

I.1.Introduction

Dès la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et des clusters métalliques à la fin des années 1990, la communauté scientifique perçut cette découverte comme une avancée majeure dans le monde des solides poreux.

Ces matériaux furent nommés « Metal-OrganicFrameworks (MOFs) » ou encore « Porous Coordination Polymers (PCP) » Cette partie, présente un aperçu général sur les MOF, leurs évolutions, synthèses, caractérisations et applications [1].

I.2.HISTORIQUE

Les MOF appelés aussi les nanoréseaux métallo-organiques, sont composés de deux parties organiques et inorganiques qui forment des réseaux cristallins.

La première apparition dans la littérature a été dans les années 1960. La démonstration de sa porosité a été faite dans les années 1970, mais c'est aux années 1990 que nait l'intérêt pour ces composés, et ce n'est qu'à partir de l'année 1995 que le terme « metal–organicframework » est utilisé. Effectivement, à cette époque la coordination de ligand polydenté avec des métaux mène à la construction des réseaux solides qui permettent une désignation géométrique particulière, cette dernière a été montrée par les travaux de Hoskins et Robson [2] ensuite cette théorie a été développée par Yaghi et O'Keeffe [2] en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. Au même temps, divers groupes ont adopté une méthode de synthèse basée sur la modification organique de ces matériaux et une porosité permanente sans oublier la stabilité exceptionnelle de ces derniers. Tous ces effets-là ont été démontrés entre les années1998-1999. Aux années 2000, ces composés particuliers ont réussi à séduire la communauté scientifique sur l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière (Figure I-1).

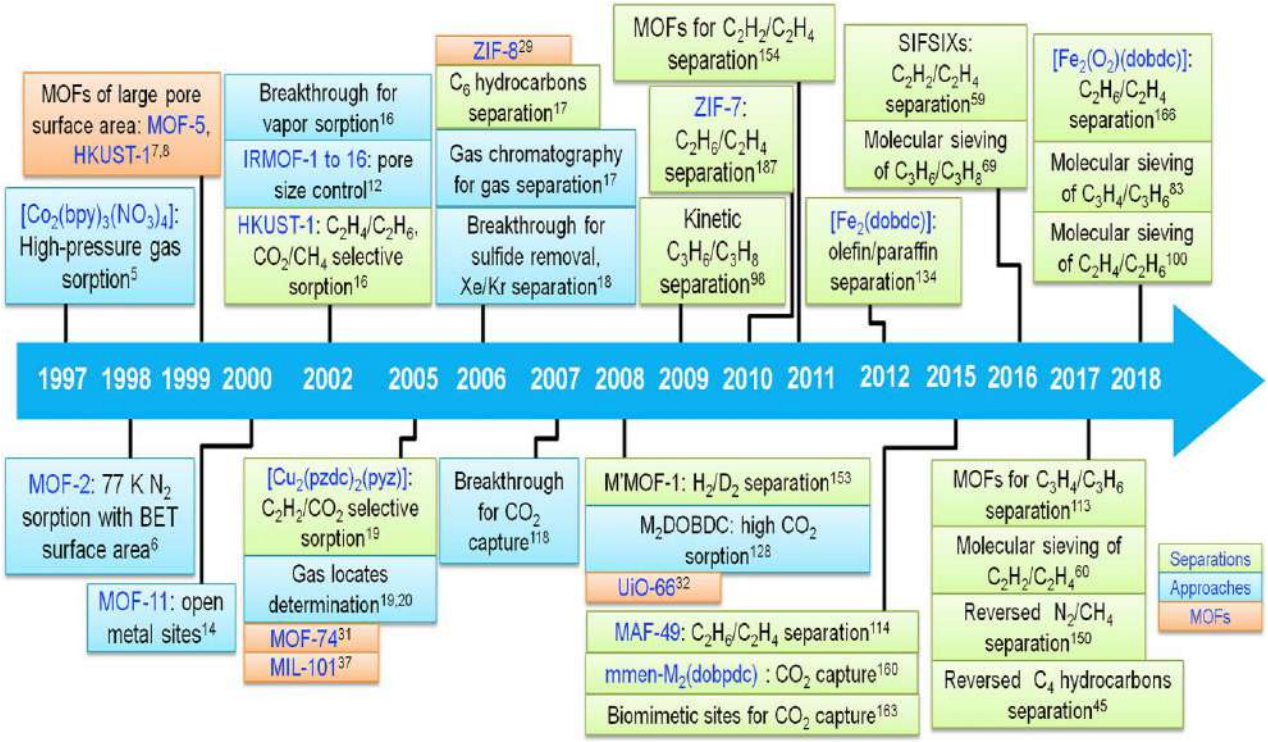


Figure I-1 : Chronologie des avancées importantes dans le domaine des charpentes métallo-organiques et de la séparation des gaz.

Pour cela, des milliers d'articles ont été publié chaque année montrant de nouvelles structures, méthode de synthèse ainsi que des nouvelles méthodes de mise en forme ou d'application, l'évolution de ces publications au fil du temps est illustrée dans la (Figure I-2) ci-dessous :

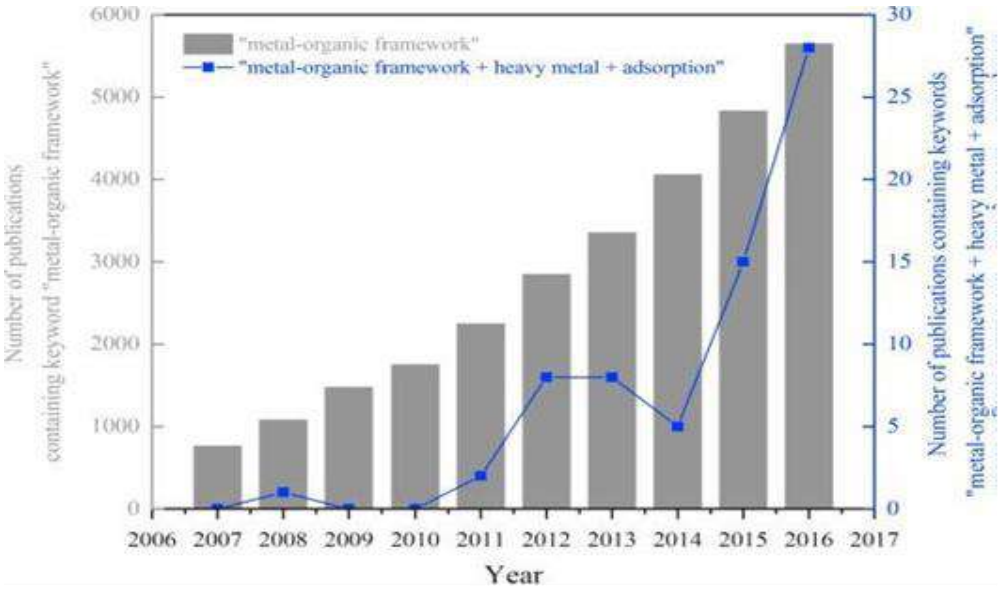


Figure I-2: Nombre d'articles publiés sur les MOF par année.

I.3.DEFINITION

Le concept MOF (Metal–OrganicFrameworks) fait référence aux matériaux poreux cristallins constitués par des unités de base métalliques (des cations métalliques ou briques polyatomiques) basés sur un métal- reliées entre eux par des ligands organiques ou des complexes organométalliques avec des liaisons de coordination fortes. L'entité inorganique peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre ou encore de chaînes ou de plans comme c'est montré dans la (Figure I-3) suivante [3], [4].

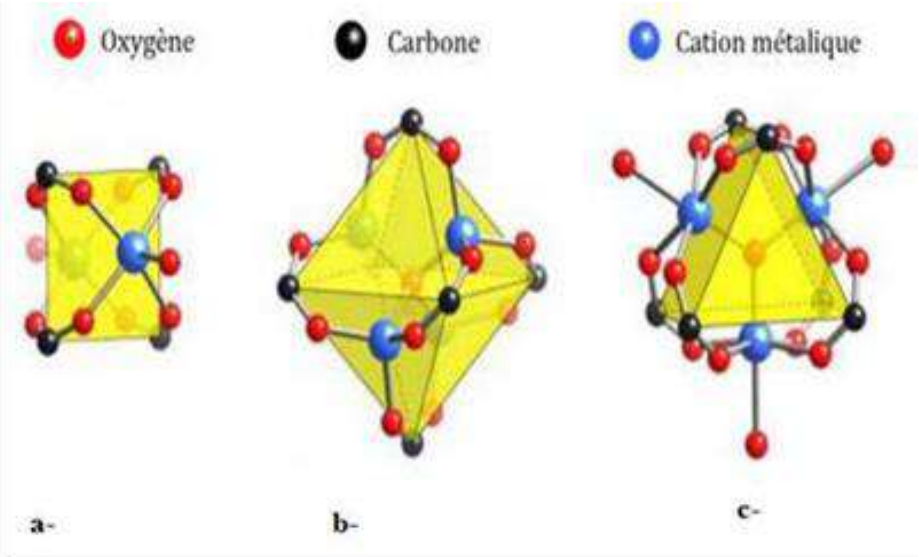


Figure I-3: Entités inorganiques (clusters) (a : cation métallique seul ; b : dimères ; c: trimères).

En effet l'assemblage de ces entités inorganiques avec celles organiques se fait dans des Sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D. La (Figure I-4) présente des exemples de la littérature pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique.

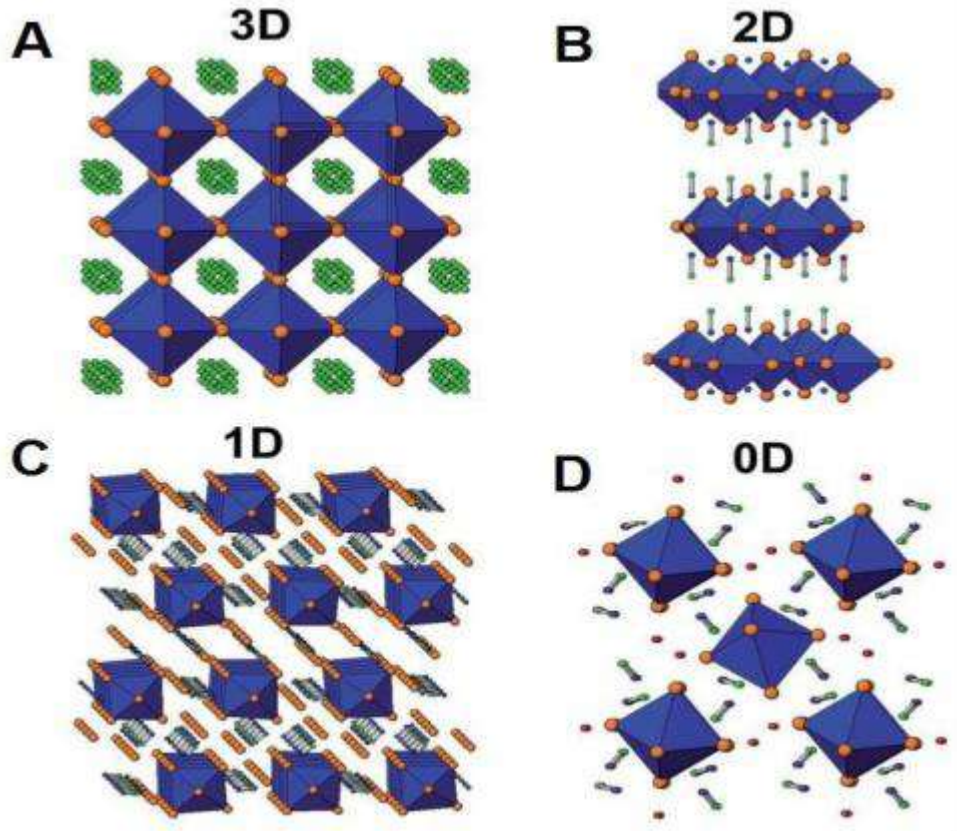


Figure I-4: Exemples de matériaux hybrides organiques – inorganiques.

I.3.1.SOUS FAMILLE DES MOF

L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques.

En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des réseaux avec une topologie désirée. Donc, de différentes sous-familles de MOF, parmi ces dernières on peut citer :

I.3.1.1.MOF

Du fait de la simplicité de ses constituants et sa surface spécifique plus élevée, le MOF-5est le réseau organométallique le plus étudié, et ce dernier est constitué des ions de Zn^{2+} et des ligands 1-4 dicarboxyle de benzène, qui forment des clusters octaédriques positionnés au sommet d'un réseau cubique par des groupes benzéniques. La (Figure I-5) ci-dessous illustre en 3D laconstitution du MOF-5.Comme on voit les cations de zinc qui sont en bleu sont arrangés de façon tétraédrique autour d'un atome d'oxygène qui est en rouge formant le centre des sommets du réseau. Les c1usters de zinc ainsi formés sont reliés entre eux par des ligands téréphtalates. La sphère en jaune représente la largeur accessible du pore (~12 Å) formé par la

structure cubique, cette dernière peut être légèrement modifiée par la présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau [5].

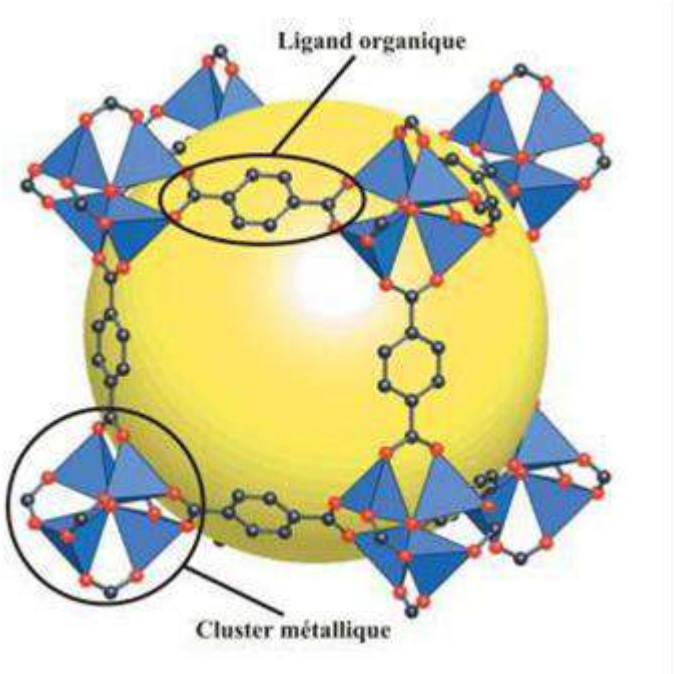


Figure I-5: Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5.

I.3.1.2. ISO–RETICULAR METAL ORGANIC FRAMEWORKS -IRMOF

Les IRMOF (Iso–Reticular Métal Organic frame works) sont une famille de MOF similaire constituée par des tétraèdres de Zn_4O centrés sur un atome d'oxygène, alors, chaque tétraèdre est lié à six ligands carboxyles de manière à former un réseau tridimensionnel de symétrie cubique. Les membres de cette famille présentent tous la même topologie et connectivité d'où l'appellation iso réticulaire et ils se différencient seulement par la nature de leurs ligands et leurs longueurs. Si les ligands de cette famille se terminent tous par deux groupes carboxylate (un pour chaque extrémité) ils se différencient néanmoins par la nature de leurs fonctions et des cycles aromatiques. Ils peuvent être fonctionnalisés par des groupes halogénés (–Br), aminés (–NH2) ou organiques (–OC3H7, –OC5H11, –C2H4 et –C4H4) et constitués par un bi phényle, un ter phényle, un pyrène ou un tétra hydro pyrène. Par conséquent, le diamètre des cavités et le volume poreux varient de façon très importante dans la famille (d : de 3,8 Å à 28,8 Å).

Cet exemple illustre très bien la diversité induite par les ligands. En effet la différence de volume poreux, ici représenté par la sphère jaune, provient directement de la distance entre les 2 fonctions différentes. Alors en résumé, l'IRMOF-l peut se transformer en IRMOF-8 puis

L'IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14 et IRMOF-16, cela est montré dans la Figure I-6 suivante [4] :

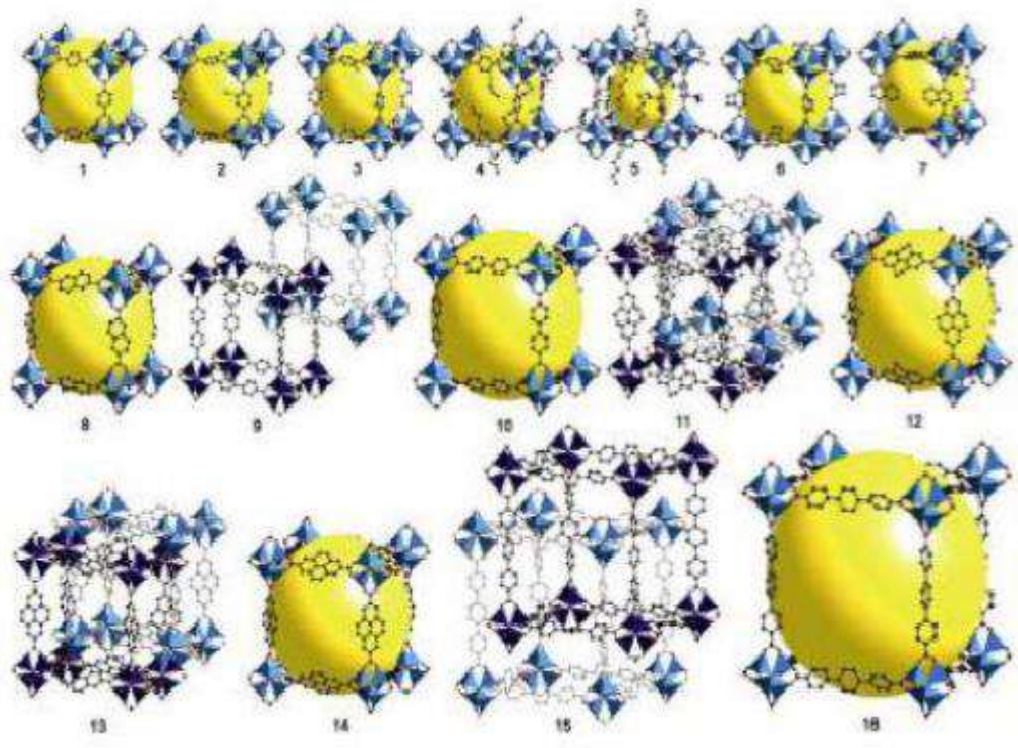


Figure I-6: Exemple de la structure en 3D des composés iso réticulaires (IRMOF).

I.3.1.3.MATERIAUX DE L'INSTITUT DE LAVOISIER-MIL

Une nouvelle famille de MOF solides poreux hybrides cristallins, MIL sont des exemples du type fer carboxylates développées par Dr Serre et Dr Férey [6].

Ces composés sont obtenus par traitement hydrothermal d'un mélange de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau.

Les deux exemples sont le MIL-100 et le MIL-101, ils constituent les premiers exemples de solides hybrides cristallisés mésoporeux avec une taille des pores très large (>1nm).

Deux autres exemples qui sont les plus importants dans cette famille : le MIL-53 et le MIL-88 qui présentent à leur tour un effet de gonflement suite à l'adsorption des molécules.

Ces composés peuvent être décrits comme des chaînes, infinies et transconnectées, des octaèdres métalliques MO4(OH)2 (M = Cr, Al) qui se lient les unes aux autres par des ligands carboxyliques (MIL-53), ou encore comme des unités trinucléaires, de type3-oxo à pont, constituées par des octaèdres métalliques MO5 (H2O) (M = V, Cr, Fe) qui sont isolés les uns

des autres par des ligands carboxyliques (MIL-101, MIL-88, MIL-100). Les quatre exemples sont présentés dans la (Figure I-7**)** suivante [6].

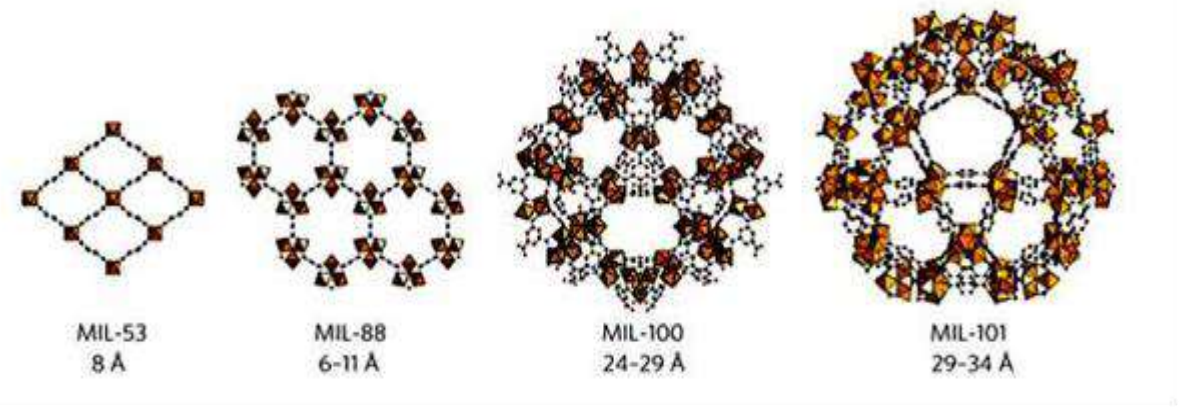


Figure I-7: Les structures des quatre exemples des matériaux de l'Institut de Lavoisier(MIL).

I.3.1.4.ZEOLITIC IMIDAZOLATE FRAMEWORKS- ZIF

Le terme de ZIF, ou *ZeoliticImidazolate Frame works*, désigne une sous-famille de MOFs découverte indépendamment par les équipes d'O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006 .

Ces matériaux topo logiquement isomorphes aux zéolithes sont composés de métaux de transition divalents de coordinence tétraédrique (M^{2+}), typiquement le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates (Im-).La valeur d'équilibre de l'angle M-Im-M de 145° est très proche de celle prise par l'angle Si-O-Si des zéolithes, expliquant ainsi la grande similarité structurale de ces deux classes de matériaux (Figure I-8). Comme la plupart des MOFs, les ZIFs présentent une grande variété structurale : on dénombre aujourd'hui plus de 100 ZIFs de structures et de topologies très variées. La (Figure I-9**)** illustre quelques exemples de matériaux de topologies différentes. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier leur porosité. De plus, par leur nature chimique et la force de la liaison de coordination Mn-Im, les ZIFs possèdent une exceptionnelle stabilité thermique et chimique. Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison des leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO2 et la séparation de fluides [2]. La Figure I-10 présente quelques exemples des ZIF [7].

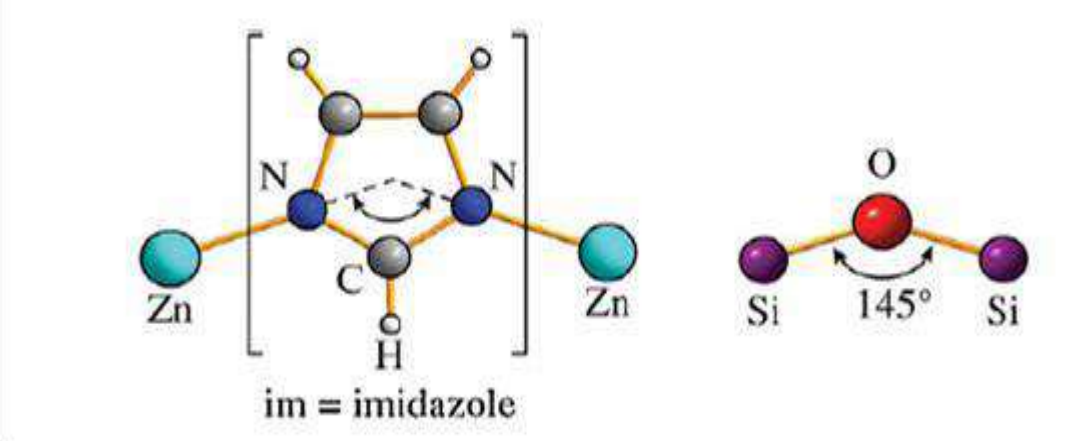


Figure I-8: Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes.

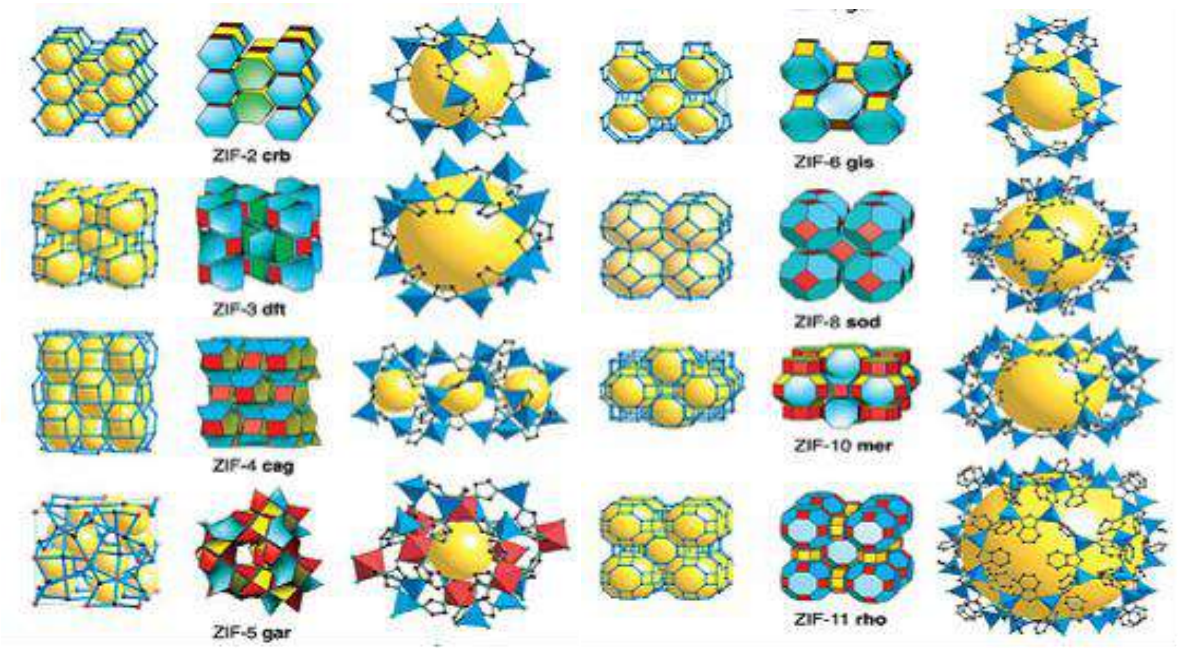


Figure I-9: Représentation 3D des ZIF.

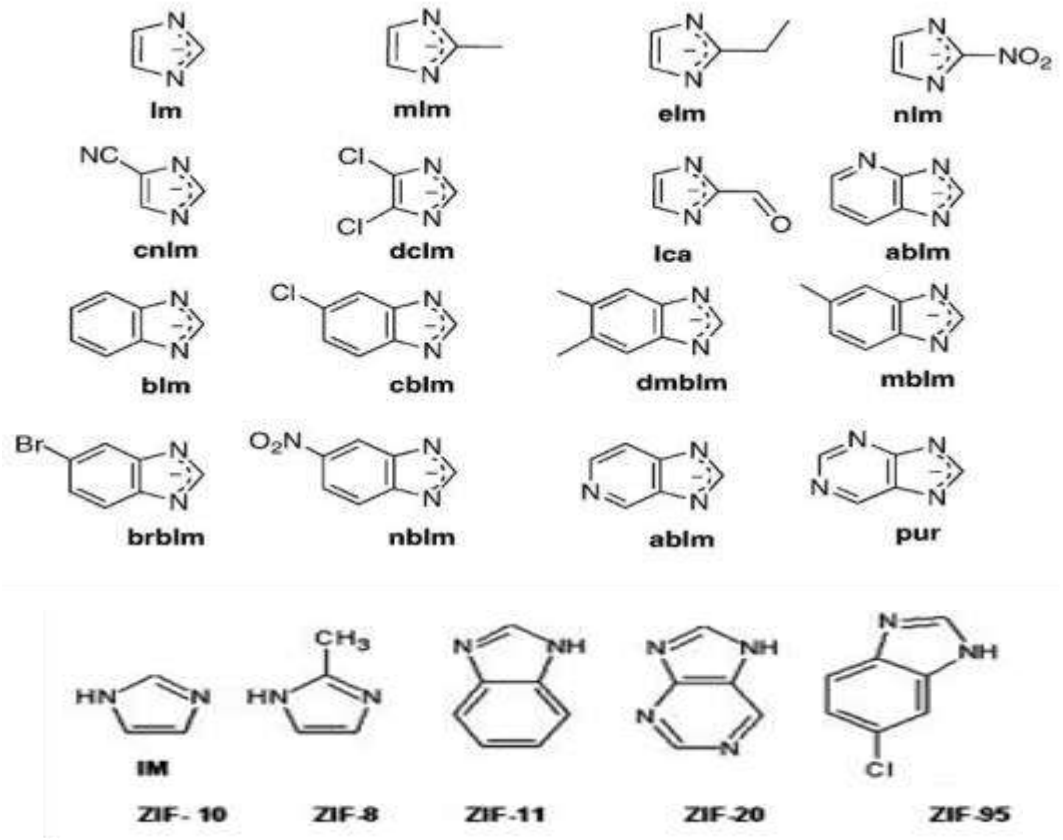


Figure I-10: Exemples de Ligands utilisés dans la préparation des ZIF.

I.4.SYNTHESE DES MOFS

D'après les études faites sur le concept MOF, nous déduisons que le procédé de synthèse de ces derniers s'effectue par auto-assemblage selon un mode de polymérisation qui est régie par des liaisons de coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis.

À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu. Différents protocoles de synthèse ont été développés. Parmi ces derniers, on peut citer les méthodes les plus utilisées [8] qui sont illustrées dans la Figure I-11.

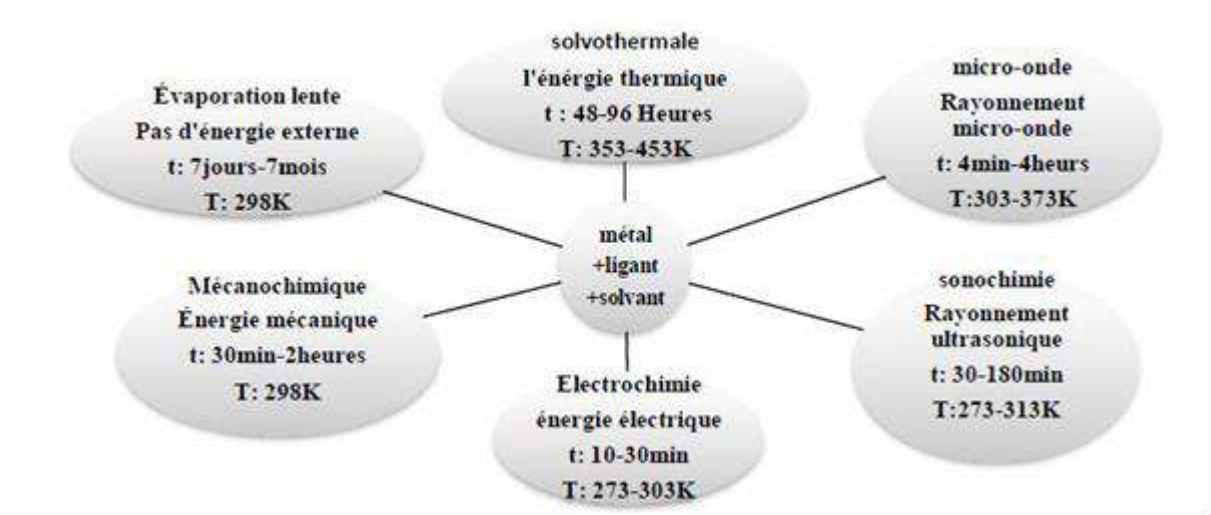


Figure I-11: METHODDE DE SYNTHESES DES MOF.

I.4.1.METHODE SOLVOTHERMAL

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire, et la quasi-totalité d'entre elles, sont synthétisées en solution par voie solvothermale c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à 200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des MOF en croissance, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage.

Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les MOF, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure. Cette méthode de synthèse peut être résumée par un schéma (Figure I-12).

La méthode la plus efficace et la plus utilisée est la « synthèse hydrothermale » qui consiste à utiliser l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées.

Les solvants aqueux ont l'avantage d'être moins coûteux, mais surtout d'amener moins de produits secondaires [6].

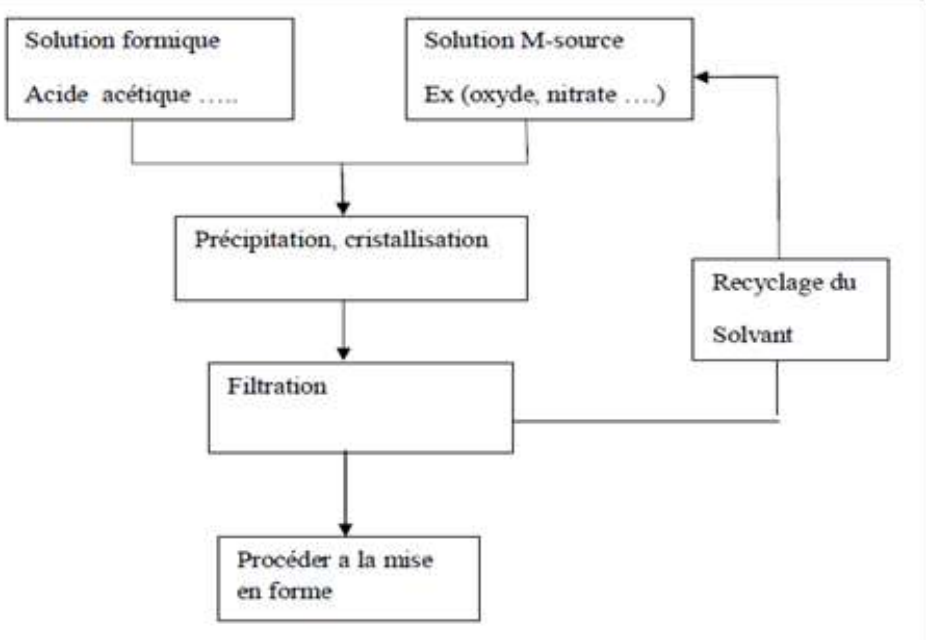


Figure I-12: Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOF.

I.4.2.DIFFUSION DE LIQUIDE

Dans cette méthode, des couches sont formées par des solvants non miscibles possédant chacun un réactif distinct. La réaction prend place à l'interface entre les couches [8].

I.4.3.DIFFUSION DANS L'AIR

Dans ce cas, l'approche est semblable à la méthode précédente, si ce n'est qu'il y a une barrière physique. Deux béchers contenant un réactif sont placés dans une enceinte fermée, la diffusion dans l'air d'un des réactifs finit par entrer en contact avec les réactifs de l'autre bécher et donne le MOF [8].

I.4.4.METHODE ELECTROCHIMIQUE

Dans les solvants organiques, le moindre changement des conditions de solubilité des deux précurseurs, de la polarité du solvant, de la température ou de la pression peut changer le produit obtenu. Si cette situation occasionne des problèmes de reproductibilité, elle permet néanmoins d'obtenir de multiples produits. Ce type de synthèse offrirait les avantages de créer des MOF avec moins de défauts et de ne pas laisser de résidus de contre-ion comme les nitrates [6].

Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans la (Figure I-13) suivante :

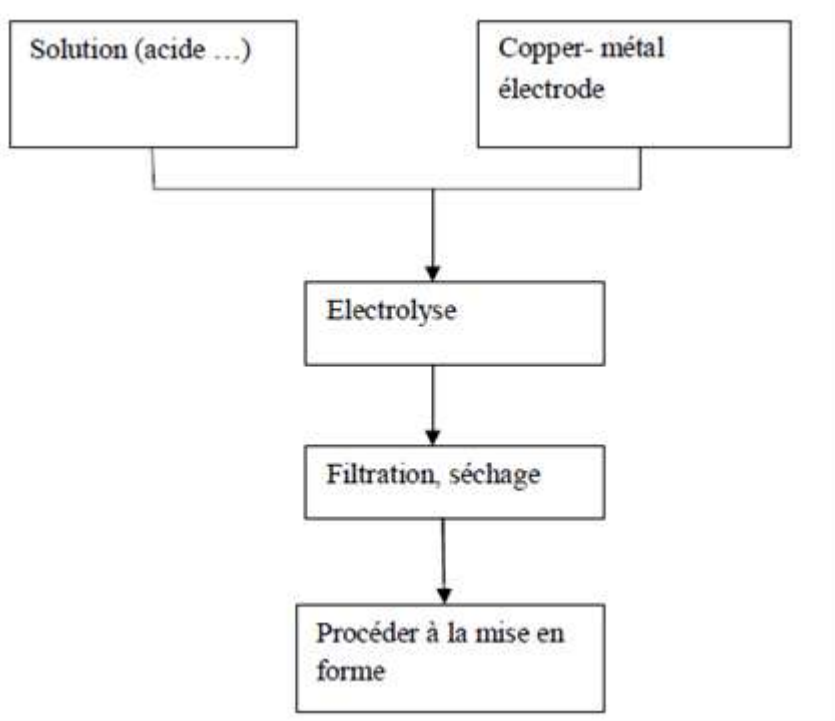


Figure I-13: Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOF.

La (Figure I-14) présente le pourcentage des MOF synthétisés par chaque méthode.

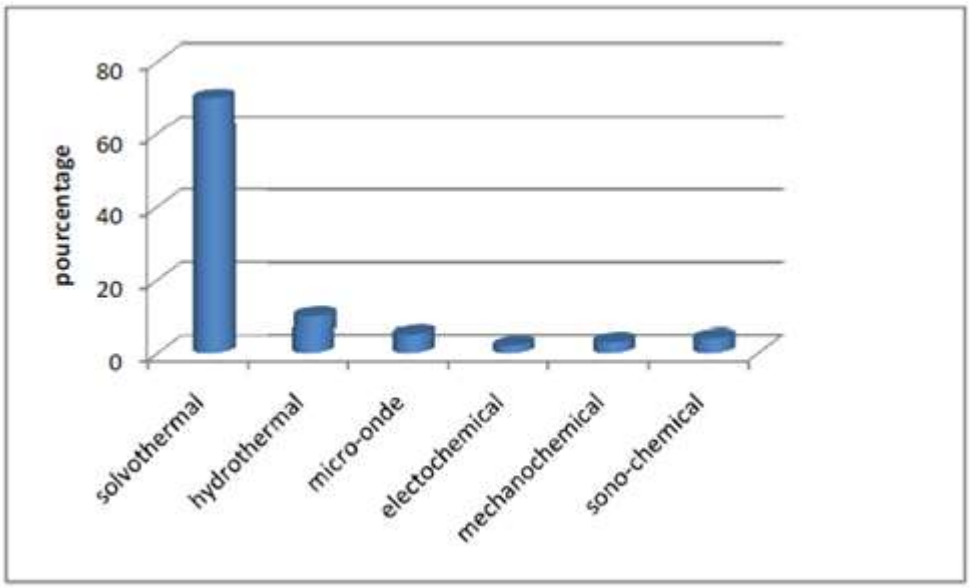


Figure I-14:Résumé indicatif du pourcentage de MOF synthétisé en utilisant les différents itinéraires de préparation.

I.5.CARACTERISATION

Après avoir fait une synthèse bibliographique des matériaux hybrides cristallins, nous allons aborder une autre étape, il s'agit de l'étape de caractérisation, et qui est fondée sur

plusieurs techniques sur lesquelles, nous allons donner un aperçu général ainsi que le principe de leurs usages. Ces techniques sont comme suit [6] :

I.5.1.Diffraction des rayons X

En raison de la nature cristalline des MOF, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X.

Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante, on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre [9].

Cette technique est utilisée aussi pour avoir la position des atomes, les distances entre les atomes ainsi que les angles formants le réseau cristallin, ces données sont collectées dans un fichier s'appelle « CIF ».

I.5.2.Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Cette technique permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille.

I.5.3.Méthode BET

Pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon, des mesures d'adsorption d'azote à 77 °K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse [9].

I.5.4.Techniques classiques

Ces techniques permettent d'effectuer des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO2 et CH4) à basse pression (inférieure à 1 bar).

I.5.5.Diffusion de neutrons

Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons sont souvent plus rares, car elles nécessitent des équipements moins courants.

I.5.6.Techniques (EXAFS, XANES et XPS)

C'est les techniques de spectroscopie les plus avancées qui sont les plus utilisées pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques dans les matériaux hybrides [9].

I.5.7.Spectroscopies UV visible, IR et Raman

Ce sont les techniques spectroscopiques les plus classiques, elles sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [9].

I.6.PROPRIETES

Les matériaux poreux cristallins, comme tout système moléculaire complexe, présentent un certain nombre de propriétés qui dépendent de leurs : nature chimique, structure, poids, géométrie et topologie. Parmi elles, on a deux propriétés principales qui sont :

I.6.1.FLEXIBILITE

C'est l'une des propriétés les plus surprenantes de certains MOF, et cela se produit lors de l'application d'une certaine pression d'un gaz spécifique en conduisant à une déformation des paramètres de mailles et donc des propriétés d'adsorption.

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque, et c'est principalement au niveau des jonctions entre la partie organique (ligand) et inorganique (fragment métallique) que se font les modifications structurales induites par les contraintes mécaniques [10].

Cette flexibilité intrinsèque peut se manifester de différentes manières selon les matériaux, soit : extension, rotation, respiration... Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liaisons, des rotations de liaisons, des glissements, etc. les exemples sont schématisés sur la (Figure I-15**)**. Ces transformations changent la structure du réseau, mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières: transformation cristal à amorphe ou cristal à cristal.

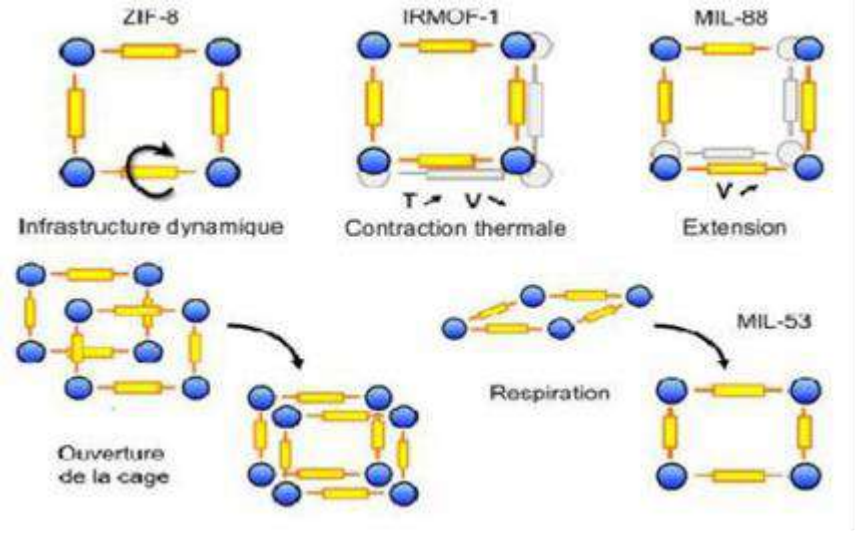


Figure I-15: Différentes manifestations de la flexibilité des MOF.

I.6.2.POROSITE

Lorsque les MOF sont synthétisés, leur cavité interne est inéluctablement remplie de molécules de solvant. Afin d'obtenir des réseaux microporeux, il est inévitablement de libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide pour enfin évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant incapable de résister à l'évacuation. Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOF synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOF assez de solidité pour résister au vide. Si la plupart de ces MOF présentent encore des stabilités faibles, certains d'entre eux sont stables au-delà de 300°C, ce qui les rend très intéressants pour diverses applications [6]. La (Figure I-16) montre la porosité de quelque exemple de MOF.

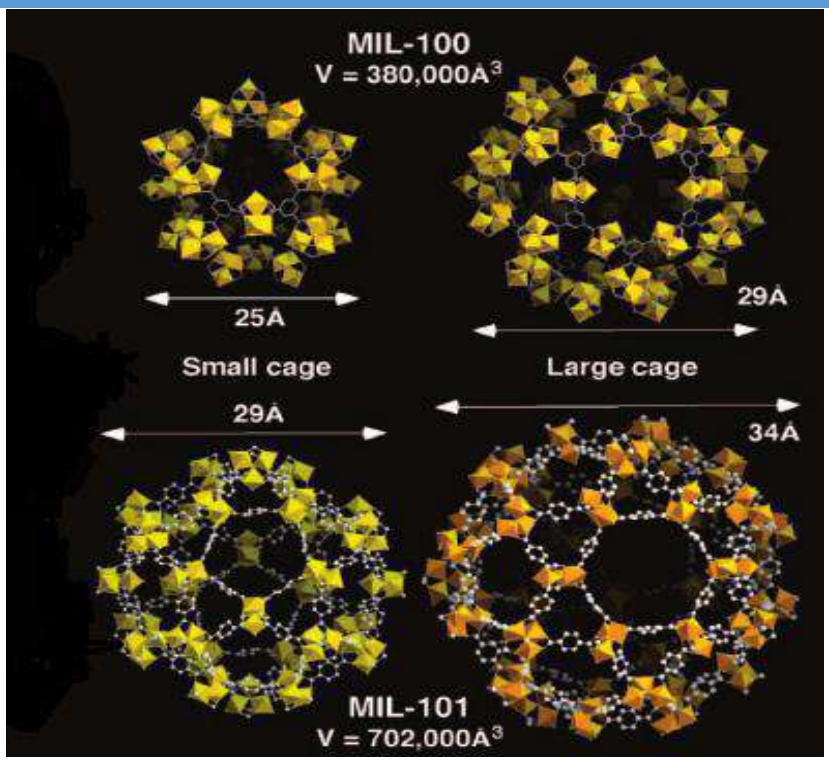


Figure I-16: La porosité de MIL-100 et la MIL-101.

I.6.3.AUTRES PROPRIETES

Au – delà même des valeurs de surface spécifique et de volume poreux, qui sont nettement plus importantes que ceux des matériaux aujourd'hui généralement utilisés (zéolithes, oxydes, tamis moléculaires, charbon, sels anioniques), les MOF possèdent des propriétés très, sélectives selon les molécules, en fonction de critères de forme, de taille et de nature chimique.

Cette sélectivité importante est particulièrement intéressante pour des applications de catalyse et de séparation liquide et gazeuse. Par ailleurs, une autre caractéristique qui différencie les MOF est l'accessibilité complète au volume poreux de leurs structures ; pour la plupart de ces matériaux, il n'y a aucune partie du volume poreux (poches ou canaux) qui ne soit pas accessible. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. De plus, la structure cristalline régulière des MOF leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme.

Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers diverses applications.

I.7.APPLICATIONS

Les matériaux hybrides poreux cristallisés ou MOF sont des matériaux ayant suscité ces dernières années, un grand engouement de la communauté scientifique et de par leur versatilité et les possibilités de modulation de leurs propriétés physico-chimiques, elles ont été proposées pour un grand nombre d'applications de séparation gazeuse, catalyse, vectorisation de médicaments Dans la suite on cite quelques exemples des performances de ces systèmes pour leurs principaux domaines d'application qui montrent l'intérêt que ces matériaux ont suscité ces dernières années dans la communauté internationale et d'esquisser leur grand potentiel pour certaines applications ciblées.

I.7.1.PURIFICATION DE GAZ

Les MOF peuvent être utilisés pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l'eau. Et cela en ce qui concerne des traces pour des quantités qui sont de l'ordre de quelques ppm, soit 10^{-6} à 10^{-5} [6].

I.7.2.SEPARATION GAZEUSE

Contrairement à la purification, où le mélange gazeux présente un composé largement majoritaire et les autres constituants sous forme de traces, les procédés de séparation concernent des mélanges dans lesquels les concentrations sont toutes du même ordre de grandeur. Alors les études antérieures ont utilisé les MOF pour la séparation gazeuse, et en ce qui concerne les études récentes ces MOF sont utilisés pour la séparation de mélange de gaz par adsorption pour deux types de ce dernier qui sont : les gaz rares et le méthane dans le gaz naturel sans oublier certaines tentatives pour la séparation du CO_2 notamment les gaz de combustion produit par les implantations industrielles en utilisant les MOF [6].

I.7.3.STOCKAGE DE GAZ

La spécificité de leurs structures et de l'accessibilité à leurs volumes, les MOF permettent d'atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés très grands.

Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité).Actuellement, plusieurs projets qui visent la mise en œuvre du stockage d'hydrogène dans les MOF dans le cadre du développement des piles à combustible transportable, notamment pour les applications automobiles [11].

I.7.4.CATALYSE HETEROGENE

Dans l'industrie de nos jours la catalyse hétérogène joue un rôle très important, il est considérable qu'elle dans d'environ 9 procédés chimiques sur 10. La particularité de la surface élevée présente une densité importante de sites actifs par volume de matériau qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels [12].

D'autre part la plupart des MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Une première approche consiste à utiliser les centres métalliques de la MOF comme site catalytique. Par exemple, MIL-100(Fe) et MIL-100(Cr) présentent une activité catalytique très intéressante pour la réaction de benzylation de Friedel-Crafts qui intervient dans la production d'alkyl benzène linéaire (3 millions de tonnes par an). La dernière stratégie consiste à encapsuler des espèces catalytiques telles que les polyoxometalates (POMs) ou des nano-particules métalliques (Au, Pd, Pt,...). Par exemple, l'introduction des polyanions $[H_3PW_{12}O_{40}]^{-5}$ dans la charpente de la Cu3 $(btc)_2$ permet de catalyser efficacement la réaction d'hydrolyse des esters (voir Figure I-17)[2].

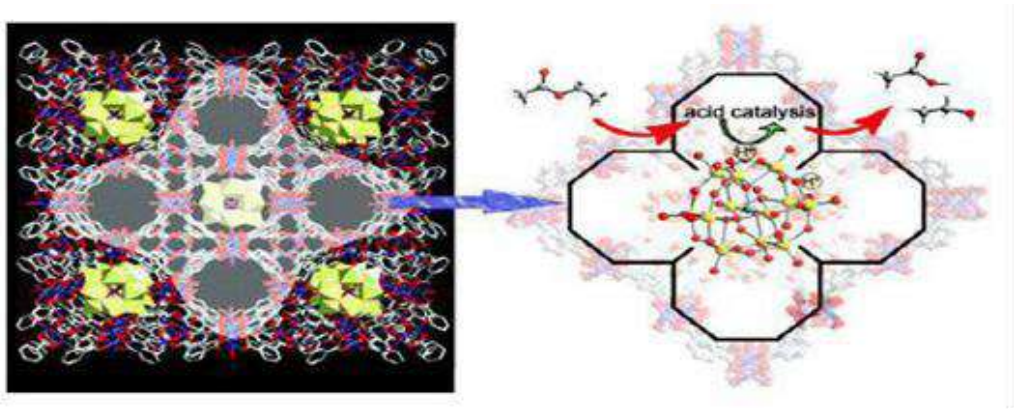


Figure I-17:Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la Cu $3(btc)_2$.

I.7.5.APPLICATIONS BIOMEDICALES

Le développement de nouveaux modes de vectorisation basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offrent les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical. La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient.

De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr,Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène.

Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (Figure I-18, en bas).Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale [2].

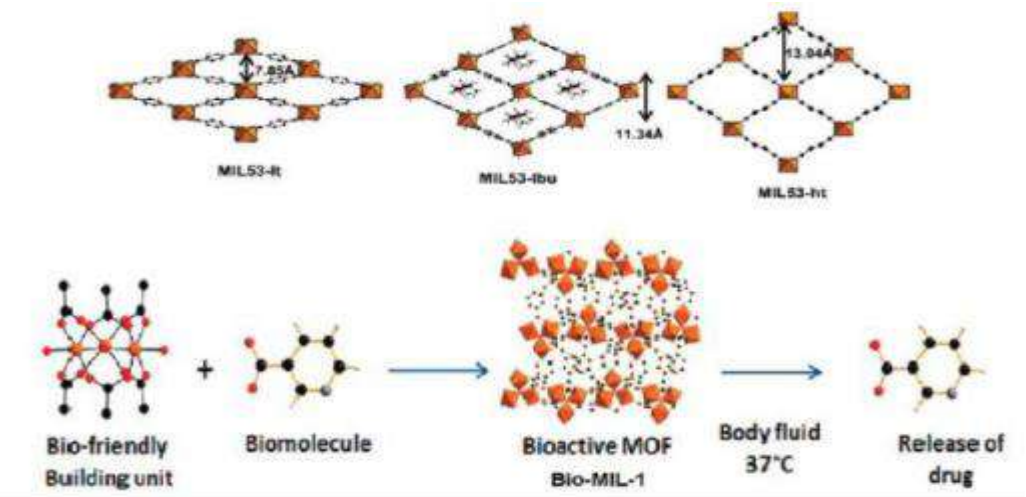


Figure I-18: Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En Haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas: représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme.

I.7.6 Capteur

Les composés organiques volatils (COV) posent un danger dans le monde d'aujourd'hui en raison de leur toxicité et de leur utilisation fréquente.

Les MOFs montrent une sensibilité et une intensité faible de changements à l'état solide, leur fluorescence, en conjonction avec d'autres MOFs, créent des spectres de type empreinte digitale pouvant détecter et identifier un analyte particulier. Avec le grand nombre de régions spectrales tirées de la littérature (MOF luminescente), un large éventail de choix existe pour

un mélange MOFs. De plus, cette étude montre la viabilité de l'utilisation des MOFs comme capteurs et représente une étape importante vers les applications industrielles [2].

I.8.Conclusion :

Les matériaux hybrides font l'objet d'un nombre important de recherches actuelles en raison de leurs propriétés intrinsèques qui donnent une variété importante d'utilisation dans divers domaines ; ces propriétés sont le produit des différentes possibilités d'obtenir des nanostructures ayant des compositions et des architectures diversifiées donnant lieu à des matériaux dotés de propriétés très intéressantes dans le domaine des séparations membranaires.

CHAPITRE II
TRANSPORT DANS LES MOFs

chapiteII: TRANSPORT DANS LES MOFs

II.1.Introduction

Les matériaux polymères sont souvent utilisés en raison de leurs bonnes propriétés barrière, par exemple dans un certain nombre d'applications pratiques importantes telles que l'emballage alimentaire, les revêtements protecteurs, les barrières sélectives pour la séparation des gaz, etc.

L'amélioration de leurs performances nécessite une meilleure connaissance des facteurs régissant le transport. Propriétés des petites molécules à travers des membranes polymères. Au niveau moléculaire, la compréhension complète du mécanisme de transport est encore loin d'être satisfaisante.

Le transport du pénétrant à travers une membrane polymère peut être défini comme la propriété de ce matériau à être pénétré et traversé par les molécules de gaz.

II.2.Transport de masse dans les MOFs

D'une manière générale, les phénomènes de transport de gaz, composés volatils et d'eau à travers un système polymérique (non poreux) tel qu'une membrane ou un emballage peuvent être décomposés en 3 étapes successives dépendant de la différence de potentiel chimique exprimée avec la pression partielle ou l'activité du pénétrant [13] **:**

- Solubilisation et condensation dans la membrane (sorption**) [**14**]**
- Diffusion sous forme de liquide à travers la membrane sous l'influence du gradient de concentration (potentiel chimique) **[**15-16**].**
- Evaporation sur l'autre face à l'état gazeux (désorption) **[**17-18**].**

Le phénomène général de perméation résulte de ces trois étapes.

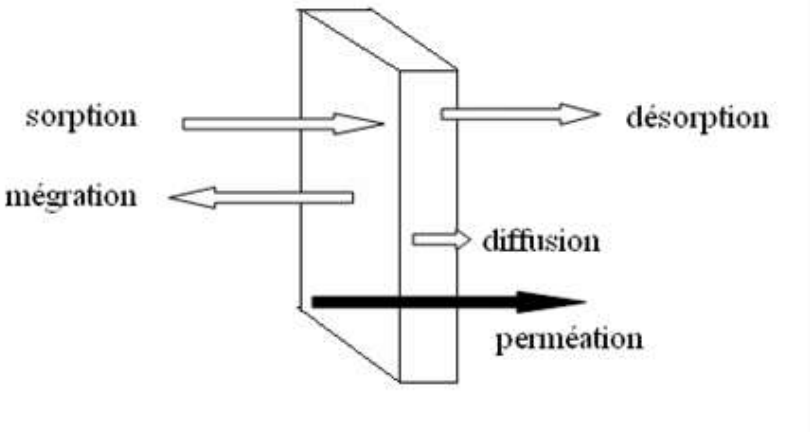


Figure II-1: Phénomène de transfert de matière au travers un film.

Deux revues récentes présentent les propriétés de transport de gaz [19] et d'arômes **[**20**]** de différents films et montrent les nombreux facteurs qui influencent ces propriétés. Dans la partie qui suit, nous allons donc détailler les différents phénomènes de transport et les facteurs qui les influencent.

II.2.1.La diffusion:

La diffusion est le processus par lequel une petite molécule (liquides organiques, vapeurs, gaz, etc.) est transférée dans le système du fait des mouvements aléatoires des molécules. C'est donc un terme cinétique qui reflète la mobilité du pénétrant dans la phase polymérique.

II.2.1.1.Les lois de diffusion de Fick :

On considère une membrane polymérique (et un emballage) d'épaisseur l de surface A soumise à un fluide, Q étant la quantité de pénétrant qui passe à travers la membrane pendant un temps t.

La quantité de pénétrant, qui traverse le polymère pendant une unité de temps et par unité de surface, est J, le flux diffusif de la molécule pénétrante, donné par :

$$J = \frac{Q}{At} \qquad \textbf{(II-1)}$$

La première loi de Fick établit une relation proportionnelle entre le flux de substance diffusante à travers la membrane et le gradient de concentration entre les deux côtés de la membrane :

$$J = -D\nabla C \qquad \textbf{(II-2)}$$

Où D est le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-2}$). Cette première loi est applicable à l'état d'équilibre qui est atteint quand la concentration ne varie plus et que le flux est constant. Quand la diffusion se passe seulement dans une direction x (unidirectionnelle), la relation se réduit à

$$J_x = -D\frac{\partial c}{\partial x} \qquad \textbf{(II-3)}$$

La simplification est valide quand l'épaisseur de la membrane considérée est beaucoup plus petite que les autres dimensions (par exemple, au diamètre dans le cas d'une membrane circulaire). Si cette condition n'est pas vérifiée, les phénomènes de diffusion dans les autres directions ne peuvent plus être négligés.

En dynamique, le transfert de matière par diffusion est lié à la concentration du pénétrant dans la matrice polymérique et du temps. La seconde loi de diffusion de FICK décrit cet état de non-équilibre et est donné (dans le cas unidirectionnel) par :

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial (D \nabla C)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x}\frac{\partial C}{\partial x} + D(C)\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad \textbf{(II-4)}$$

$C(x,t)$ est la concentration locale de pénétrant à une position x et à un temps t. Cette équation différentielle peut être intégrée en tenant compte de la condition initiale $(t=0)$ et des conditions limites $(x=0,l)$. Elle constitue la référence théorique pour de nombreux problèmes communs de diffusion.

La résolution de cette équation donne le profil de concentration dans la zone de diffusion à différents intervalles de temps. Pour de nombreux systèmes polymères/pénétrants, et dans des conditions définies, D peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de la membrane. L'équation précédente se réduit alors à :

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2 C}{dx^2} \qquad \textbf{(II-5)}$$

II.2.1.2.Les mécanismes de diffusion

Pour comprendre les mécanismes de diffusion au niveau microscopique, il est important d'étudier les interactions polymères/solutés. La structure du polymère est un paramètre important à prendre en compte, car les phénomènes de transport dans un polymère vitreux sont totalement différents de ceux qui ont lieu dans un polymère caoutchouteux. La diffusion dans la matrice polymérique peut être classée en trois catégories :

- cas I (ou comportement Fickien) : le processus de diffusion s'effectue à une vitesse beaucoup plus faible que ceux des modes de relaxation de la matrice polymérique. L'équilibre de sorption est rapidement atteint, les conditions limites sont indépendantes du temps et ne dépendent pas des cinétiques de gonflement ;
- cas II (ou comportement non Fickien) : le processus de diffusion est rapide par comparaison au processus simultané de relaxation du polymère. Dans ce cas, les phénomènes de sorption sont compliqués par une forte dépendance avec les cinétiques de gonflement. Ces déviations par rapport au comportement Fickien sont généralement rencontrées dans le cas de sorption de vapeurs organiques par des polymères et peuvent persister jusqu'à une température de transition vitreuse (T_g) du polymère de +15°C ;

- la diffusion anormale se réfère à un processus où les taux de diffusion et de relaxation du polymère sont comparables. La sorption et le transport des molécules sont affectés par la présence de micro-vides préexistants dans la matrice, le déplacement de molécules étant influencé par la structure géométrique du polymère.

De nombreux chercheurs Karlsson **[**21**]**, Lim **[**22**]** et Togawa **[**23**]**, ont rapporté que le gonflement d'un polymère par un perméant augmente grandement la diffusion. Pendant le processus d'absorption, les molécules sont absorbées dans le volume libre (« trous ») qui est toujours présent dans les régions amorphes. La diffusion et la relaxation lente du polymère, en réduisant les forces inter-caténaires (entre les chaînes) et également en favorisant le gonflement du polymère et contrôle le taux d'absorption. Ceci améliore le taux de diffusion, ce qui influence la relaxation. En conséquence, la perméation d'un composé, par exemple, affecte celle d'un autre composé, c'est-à-dire que l'effet plastifiant devient apparent **[**24**].**

II.2.2. La sorption

La sorption est le terme généralement employé pour décrire la dissolution des molécules pénétrant dans la matrice du polymère. Ce terme inclut l'absorption et l'adsorption.

Il est important de noter que dans une même membrane polymérique, les molécules diffusantes peuvent être sorbées de différentes manières. De plus, la distribution du pénétrant selon ces deux modes différents peut changer avec la température, la concentration du soluté/ quantité sorbée, le comportement du gonflement de la matrice, le temps, … etc.

La quantité de molécules dissoutes dispersées dans la matrice du polymère à l'équilibre et leur mode de sorption, dans des conditions données, sont gouvernées par la thermodynamique du système polymère/pénétrant, en particulier par la nature des interactions. Il existe cinq cas classiques : loi de Henry, selon Langmuir, les mécanismes «dual sorption», de Florry-huggins et BET (Brunauer-Emmet-Teller).

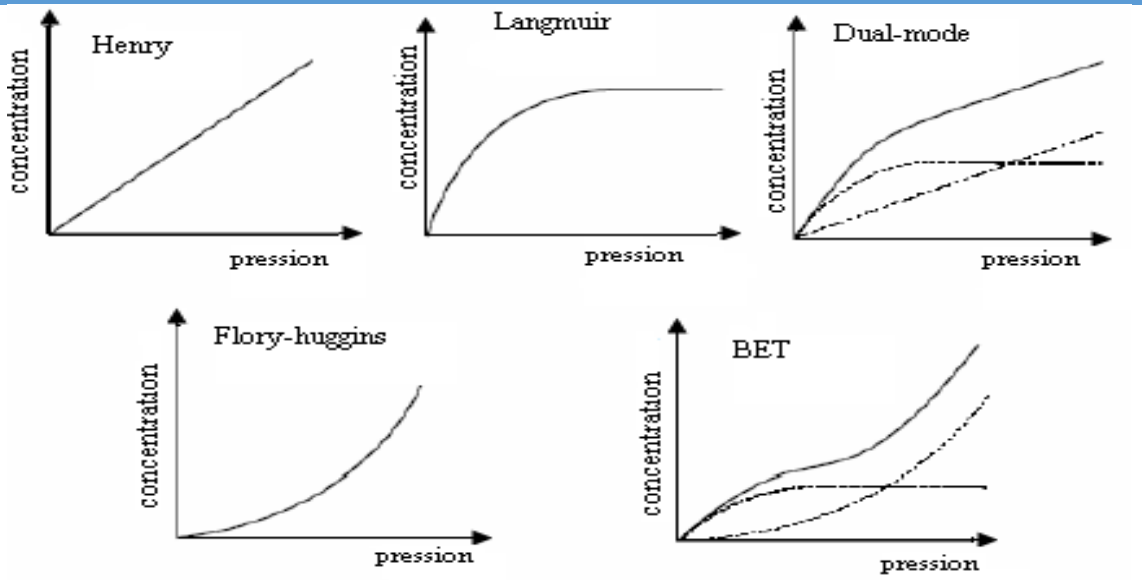


Figure II-2: Isothermes typiques de la concentration de molécules sorbes en fonction de la pression de vapeur.

II.2.2.1.La sorption d'après la loi de Henry

Ce premier cas est le plus simple : le composé volatil est considéré comme idéal et il existe donc une relation linéaire entre la concentration du pénétrant dans la membrane et sa pression partielle :

$$C = K_d P \quad \textbf{(II-6)}$$

La constante K_d est en fait S, le coefficient de sorption dans le polymère, indépendant de la concentration à une température donnée. Le gaz est ici dispersé aléatoirement dans la matrice, ce qui fait que ni les couples pénétrants/polymères ni les couples pénétrant/pénétrant ne sont préférés. Ce mode est essentiellement observé pour de faibles pressions et quand les interactions pénétrant/pénétrant et pénétrant/polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère/polymère.

II.2.2.2.Le mécanisme de sorption selon Langmuir

Ce mécanisme correspond à une prédominance des interactions pénétrant/polymère. Les molécules diffusantes occupent des sites spécifiques dans le polymère, par exemple des micros vides préexistants ou des comblements inorganiques de grandes tailles.

II.2.2.3.Le mécanisme de sorption double « dual »

Cette modalité était proposée pour décrire les courbes observées dans les cas de sorption des composés volatils de faible activité dans les polymères. Elle postule l'existence de deux

populations de molécules diffusantes. Cette situation correspond à la combinaison des deux modes précédents. Néanmoins, ce modèle est valide pour des pressions modérées, en l'absence de fortes interactions. Il ne peut pas décrire le phénomène de sorption qui a lieu lors du gonflement ou de la plastification de la matrice par les molécules sorbées.

II.2.2.4.Le mécanisme de Flory-Huggins

Les interactions entre les molécules diffusantes sont plus fortes que les interactions pénétrant/polymère. Le coefficient de solubilité augmente continuellement avec la pression. Deux interprétations physiques de ce comportement sont possibles :

- plastification du polymère par les molécules sorbées
- association de clusters dans le cas d'un système polymérique hydrophobe

La valeur de S est alors donnée par :

$$\ln(a) = \ln\frac{P}{P^0} = \ln\phi_1 + (1-\phi_1) + X(1-\phi) \quad \textbf{(II-7)}$$

Où a représente l'activité thermodynamique du composé dans le mélange, définie par la pression saturante de vapeur (P) divisée par la pression de vapeur saturante (P^0) à la température expérimentale, $(\phi)_1$ est la fraction volumique du perméant dans le polymère et X le paramètre enthalpique d'interaction entre le soluté et le polymère.

II.2.2.5.Le mécanisme Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Ce dernier cas correspond à la combinaison des mécanismes de Langmuir et de Flory-Huggins. En pratique, il peut être représentatif de la sorption de l'eau dans des polymères fortement hydrophiles : initialement, les molécules d'eau sont fortement sorbées dans des sites spécifiques correspondant aux groupes polaires, puis à de plus hautes pressions, le processus d'agglomération se produit.

Il est important de souligner que lorsqu'un polymère est fortement plastifié par un perméant, les coefficients de diffusion et de solubilité deviennent fonction de la concentration et du temps. Par conséquent, le problème devant être résolu est non-Fickien. Pour avoir une idée du mécanisme de transport impliqué, une pratique standard consiste à ajuster les résultats de sorption par une loi du type :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n \qquad \textbf{(II-8)}$$

Où M_t et M_∞ représentent respectivement la prise de masse du pénétrant au temps t et au temps infini. Donc K est une constante lorsque l'équilibre est atteint. La valeur de n informe

du type de mécanisme de transport. Une valeur de $n=0,5$ indique que la diffusion est Fickienne alors qu'à une valeur de $n=1$ est associé au cas non-Fickien.

Des valeurs intermédiaires suggèrent une combinaison de ces deux mécanismes. D'un autre côté, les divergences entre les courbes expérimentales de sorption et de désorption sont représentatives de cinétiques différentes et donc d'un coefficient de diffusion dépendant de la concentration.

II.2.3.La perméabilité

Quand la loi de Henry est satisfaite ("à température constante et à saturation, la quantité de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle qu'exerce ce gaz sur le liquide"), le flux diffusif à l'état stationnaire est donné par :

$$J = DS\left(\frac{P_M - P_V}{l}\right) \qquad \textbf{(II-9)}$$

Avec l , l'épaisseur de la membrane plane homogène, P_M et P_V , les pressions partielles des deux côtés de la membrane $(P_M \rangle P_V)$, D le coefficient de diffusion et S, le coefficient de sorption.

Le coefficient de perméabilité apparaît donc comme étant le produit d'un facteur cinétique (D) qui reflète la dynamique du système pénétrant/polymère et d'un terme thermodynamique (S) qui dépend des interactions pénétrant/polymère. Ainsi, ce coefficient représente la facilité avec laquelle le gaz traverse la membrane quand celle-ci est soumise à un gradient de pression. L'équation suivante est donc valable pour un matériau dense :

$$P = DS \qquad \textbf{(II-10)}$$

D'une manière très générale, la perméabilité d'un composé dépend de la nature du polymère, du composé, des pressions en amont et en aval et de la température [25,26et27]. Pour quantifier et caractériser les propriétés d'un film polymère ou d'une membrane, on utilise le plus souvent le coefficient de perméabilité P définit par [28] :

$$P = \frac{(\text{Quantité du perméant})(\text{épaisseur du film})}{(\text{la surface})(\text{temps})(\text{gradient de pression})} \qquad \textbf{(II-11)}$$

II.2.3.1.Facteurs influençant la perméabilité

II.2.3.1.1.Facteurs liés à la matrice polymérique

Les propriétés d'un polymère affectent le transfert de petites molécules au travers de celui-ci. Trois paramètres dont le rôle est essentiel pour les transferts de masse à travers des matrices polymériques sont généralement décrits. Ce sont :

- ✓ *T_g et volume libre*

Quand le polymère est refroidi en dessous de sa température de transition vitreuse (Tg), il devient dur et fragile, comme le verre. Et lorsque le polymère est utilisé à une température supérieure à sa Tg, il est à l'état caoutchouteux, donc mou et flexible.

Dans les polymères semi-cristallins (PP, PE, PET…), le volume libre est lié à la température de transition vitreuse (Tg) de la partie amorphe. En effet, le volume libre du PE augmente avec la Tg lorsque le polymère passe de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [29]**.** En règle générale, la solubilité des gaz, la diffusivité et la perméabilité augmentent avec l'augmentation du volume libre **[**30 **,**31 et32 **].** La diffusivité change de façon importante au niveau de la Tg **[**33**].** A titre d'exemple, la plastification par l'eau, réduit la Tg et provoque une augmentation du volume libre, ce qui entraîne une augmentation des transferts [31]**.** Inversement, un anti-plastifiant induit une augmentation de la Tg et une diminution du volume libre, qui se traduisent par une diminution des transferts, comme dans les systèmes CO2/ polysulfone [34] et toluène/polystyrène [33]**.**

- ✓ *Cristallinité*

La sorption et la diffusion ont lieu (presque) exclusivement dans les régions amorphes. Les zones cristallines agissent comme des volumes exclus du processus de sorption et sont des barrières imperméables pour le processus de diffusion. Plus exactement, ces zones cristallines ont deux effets sur la diffusion des molécules. D'un côté, elles augmentent la longueur du chemin effectif pour la diffusion et d'un autre côté, elles semblent réduire la mobilité des chaînes de polymère dans la phase amorphe (parce que les terminaisons des chaînes sont piégées dans les lamelles cristallines environnantes), ce qui entraîne donc une énergie d'activation de diffusion plus haute.

Il a été montré que lorsque la cristallinité du polypropylène augmente, la sorption de vapeurs de dichlorométhane diminue **[**35**].** D'une façon générale, la perméabilité, la diffusion et la sorption des gaz et des composés organiques volatils diminuent lorsque la cristallinité augmente **[**36**,**37 **,**19 **,**38**].**

II.2.3.1.2.Facteurs liés aux molécules transportées

L'état des composés volatils transportés (liquide ou vapeur) ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que le poids moléculaire, la polarité, l'hydrophobicité ont un effet sur les phénomènes de sorption et de diffusion. La concentration des molécules peut également moduler ces phénomènes de transfert.

✓ *Poids moléculaire*

La diffusion est influencée par le poids moléculaire et le volume molaire des molécules : plus le poids moléculaire et le volume molaire sont faibles, plus la diffusion est importante. La sorption est également influencée par le poids moléculaire des molécules qui sont transportées, mais de façon inversée à la diffusion : au sein d'une même famille chimique, plus elles présentent un poids moléculaire important, plus leur sorption est grande [39,40], mais cet effet peut être lié à la modification de la polarité par augmentation de la taille de la partie hydrophobe.

Les molécules linéaires sorbent plus facilement dans la matrice du polymère que les molécules cycliques parce que leur volume molaire est plus petit [33,41]**.**

✓ *Polarité et hydrophobicité*

Le comportement de sorption des molécules dans un film polymérique dépend fortement de leur polarité et de leur hydrophobicité qui sont toutes les deux liées.

L'hydrophobicité d'une molécule peut être évaluée par une valeur sans dimension représentant le coefficient de partage P de la molécule entre l'Octanol et l'eau dont le résultat est exprimé en échelle logarithmique $(\log P)$. Les molécules hydrophiles ont des valeurs de $(\log P)$ négatives alors que les molécules hydrophobes ont des valeurs de $(\log P)$ positives, supérieures à 2. La polarité peut être estimée par la distribution des charges électriques dans une molécule et est caractérisée par sa constante diélectrique.

Les composés sont plus facilement sorbés si la polarité ou la constante diélectrique (ε) du composé et du polymère sont proches [38]**.** Par exemple, la sorption du limonène (ε = 2,30) dans un film de PE (ε = 2,26) est plus importante que la sorption de l'hexanol (ε = 13,30) dans ce même film **[**42**].**

II.2.3.1.3.Facteurs liés à l'environnement

✓ *Température*

Les variations des coefficients de diffusion, de sorption et de perméabilité avec la température sont décrites par la relation d'Arrhenius ci-après:

$$D = D_0 \exp\left(-E_D/RT\right) \quad \textbf{(II-12)}$$

$$S = S_0 \exp\left(-\Delta H_S/RT\right) \quad \textbf{(II-13)}$$

$$P = P_0 \exp\left(-E_P/RT\right) \quad \textbf{(II-14)}$$

ΔH_S Est l'enthalpie de sorption, D_0, et S_0 sont les facteurs pré-exponentiel **[**43**].** E_D et E_p sont l'énergie d'activation de diffusion et de perméabilité, respectivement.

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad \textbf{(II-15)}$$

E_D est toujours positif, alors que le signe du E_P dépend de E_D et ΔH_s. Dans le cas où, la valeur résultante de l'E_P est positive, la perméabilité augmente avec l'augmentation de température. Dans le cas contraire, où l'enthalpie de sorption dépasse largement l'énergie d'activation de diffusion, la valeur résultante de E_p est négative et dans ce cas-là, la perméabilité diminue avec l'augmentation de température.

Les énergies d'activation peuvent être dépendantes de la température dans les élastomères seulement.

✓ *Humidité*

L'influence de l'humidité relative sur le transfert des composés d'arômes a été largement étudiée. Les polymères hydrophiles peuvent être plastifiés par la sorption d'eau, ce qui entraîne une augmentation des coefficients de diffusion et de perméabilité des composés d'arôme lorsque l'HR (Humidité relative) augmente [44]**.** Un effet de compétition peut également se produire entre la vapeur d'eau et les gaz pour la sorption dans le film, mais sans effet de plastification [45-46].

II.2.4.Techniques expérimentale pour la détermination des paramètres de transfert des gaz

Un grand nombre de méthodes de mesure de la perméabilité des polymères aux gaz ou aux vapeurs se trouvent dans la littérature [47,48,49]. Néanmoins, la plupart des techniques expérimentales utilisées pour étudier la diffusion des gaz dans les polymères implique l'un de ces trois modes de transport:

- sorption-désorption;

- permeation à travers une membrane dans une chambre fermée (volume constant);
- Perméabilité à travers une membrane dans un courant d'écoulement (pression constante)

II.2.4.1.Sorption-desorption

Ce type d'expériences consiste à enregistrer la variation du poids (absorption ou perte) d'un échantillon de polymère, avec le temps, soit directement par des méthodes gravimétriques, soit indirectement par des mesures de pression ou de volume, par exemple. La mesure de sorption permet d'obtenir directement le coefficient de solubilité et de calculer, en supposant certaines hypothèses, un coefficient de diffusion apparent. Ces techniques devraient être très sensibles, car les quantités absorbées sont souvent très faibles. Ils doivent également être en mesure de fonctionner dans des conditions de haute pression et de haute température correspondant à des réalités industrielles. Ils sont généralement recommandés pour les expériences effectuées à haute pression et ne sont pas efficaces pour les études de processus rapides [47].

Parmi les différentes approches expérimentales, les techniques gravimétriques semblent être les plus intuitives. Le principe est de quantifier la variation du poids d'un échantillon de polymère soumis à un gaz, par une balance électronique a haute précision placée dans une cellule haute pression (HP), cette balance permet de réaliser des tests à une pression de 6 MPa et des températures d'environ 80 ° C [50,51].

Une deuxième approche est basée sur des techniques d'oscillation. Ce type de méthode s'appelle "indirect" car le poids de l'échantillon est déduit des caractéristiques de résonance d'un support. La méthode principale est la microbalance à cristaux de quartz. Un film polymère est déposé sur un cristal piézoélectrique. Sous l'influence d'un courant alternatif, ce cristal subit une déformation qui devient maximale à la fréquence de la résonance. Cette fréquence dépend de la masse du support: une augmentation de la masse de polymère entraîne une réduction de la fréquence de résonance des cristaux [52,53].L'avantage de ces microbalances est de donner rapidement des résultats précis. Néanmoins, le polymère est sous forme de film mince et les phénomènes d'adsorption (en ce qui concerne l'absorption), qui n'est pas toujours représentatif des applications industrielles, sont favorisés.

Les techniques volumétriques ou PVT (température, pression-volume) sont les plus anciennes et les plus utilisées pour la détermination du coefficient de solubilité. Ils sont basés sur un bilan de matière du fluide avant et après son absorption par le polymère. Un échantillon du polymère est introduit dans une cellule HP sous vide. Le gaz est comprimé dans une

cellule voisine. La quantité de fluide disponible est estimée en utilisant une équation d'état. Ensuite, les deux cellules sont connectées et l'équilibre est atteint lorsque la pression se stabilise. Cette mesure est difficile car il faut connaître parfaitement le volume des cellules et de l'échantillon de polymère, ainsi que la durée des tests [54 ,55].

II.2.4.2.perméation à travers une membrane dans une chambre fermée

Le principe de ce type de mesure est de déterminer, en fonction du temps, la quantité de gaz traversant une membrane polymère et s'accumulant dans une chambre de réception fermée. La pression supérieure est généralement maintenue constante et très supérieure à la pression aval, pour obtenir une différence de pression presque constante. Dans la plupart des cas, la courbe de perméation s'approche asymptotiquement d'une ligne droite pendant de longues périodes, et les coefficients de transport peuvent ensuite être déterminés par la méthode du décalage temporel (time lag).

Les techniques basées sur ce principe permettent de mesurer de faibles taux de perméation. Ils sont fortement conseillés lors de la diffusion ou des vapeurs faciles à condenser, dont les espèces chimiques sont très difficiles à analyser en continu, sont utilisées Selon les méthodes gravimétriques, la quantité de gaz traversant une membrane polymère pour s'accumuler dans une cellule est déterminée en fonction du temps par pesée continue ou discontinue. Il est clair que l'interruption du phénomène de perméation par des manipulations de cellules peut entraîner des erreurs importantes.

Ce test est généralement utilisé pour les vapeurs condensables et les polymères dont la perméabilité est élevée. Pour les taux de perméation faible et une lenteur dans la détermination du décalage temporel, il est préférable d'utiliser des manomètres ou méthodes volumétriques. En utilisant les méthodes volumétriques, la quantification du volume de gaz traversant l'échantillon de polymère est réalisée par déplacement d'un fluide dans un tube capillaire. Avec les méthodes manométriques, qui sont les systèmes les plus utilisés pour la détermination de la perméabilité, le changement de pression, entraîné par l'accumulation de gaz dans une chambre de réception, est continuellement enregistré [56,57].Dans le cas des "méthodes analytiques", la chambre de réception contient un gaz différent de celui à analyser. Certains paramètres, directement proportionnels à la quantité de gaz qui a traversé l'échantillon de polymère, peuvent être évalués par différentes techniques [58]: spectroscopie infrarouge, spectroscopie ultraviolette (UV), spectroscopie de masse, traceurs radio ou conductivité thermique.

II.2.4.3. Perméabilité à travers une membrane dans un courant d'écoulement

Dans ce dernier scénario, les espèces diffusantes étudiées traversent la membrane polymère pour atteindre un volume ouvert balayé par un courant de gaz. Ce gaz sert à tirer le pénétrant vers un détecteur approprié mesurant la proportion de pénétration présente. Divers types de détecteurs peuvent être utilisés tels que des détecteurs de faisceaux UV, des analyseurs de gaz (détecteurs d'oxygène), de la conductivité thermique ou, encore, du spectromètre de masse. Ce type de mesure est avantageux car il peut être appliqué aux membranes susceptibles de se déchirer sous des pressions élevées (emballage alimentaire) [59]. Les résultats obtenus sont généralement de meilleure qualité pour les échantillons à haute perméabilité.

Une extension de ce type de technique est l'étude de la perméabilité au mélange de gaz. En effet, les applications industrielles nécessitent des matériaux capables de supporter non seulement un gaz pur mais plutôt des mélanges de gaz. En utilisant la chromatographie en phase gazeuse ou la spectrométrie de masse, chaque gaz ayant traversé la membrane polymère peut être quantifiée. Ensuite, il est possible de déterminer les coefficients de transport intrinsèques de chacun des gaz constituant le mélange initial. Il est également possible de détecter la présence d'affinités particulières d'un polymère pour un gaz. Cette technique est très utile dans le domaine des membranes sélectives, principalement en fonction de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. Il permet de déterminer le coefficient de perméabilité de nombreux polymères à des mélanges de gaz binaires, tels que CH_4-CO_2 [60 ,61].

II.2.5.Les limites des techniques expérimentales de mesure de la perméation gazeux

L'utilisation des polymères dans les conduites flexibles a montré que les conditions de température et surtout de pression sont très sévères. Afin d'accéder à la perméabilité des polymères aux gaz dans ces conditions extrêmes, il faut utiliser des appareils de mesures spécifiques qui vont couter très cher. De plus, la manipulation de gaz toxiques comme H_2S sous haute pression comporte des risques pour la sante.

En revanche Les méthodes de mesure de la perméation gazeux souffrent de certaines limitations voire inconvénients :

- Un traitement spécifique à certains types d'effluents.
- Le colmatage, par des particules ou des microorganismes et donc la diminution des flux transmembranaires et la nécessité de mettre en œuvre des opérations de lavage.
- La durée de vie limitée des membranes.
- Le coût énergétique résultant des fortes pressions à appliquer.

Dans tous les cas, il est moins couteux et plus sur de disposer d'un outil fiable de calcul de perméabilité que de faire l'expérience et pour ce but apparue les méthodes de prédictions de la perméabilité des polymères.

II.3.Conclusion :

L'étude des interactions polymère-pénétrant pour déterminer une relation étroite entre la structure du polymère et sa perméabilité aux gaz et aux vapeurs obligent à introduire des rappels sur les structures polymériques et leurs perméabilités aux gaz. Cette relation conduit à des améliorations notables des équipements et de l'intégration des membranes dans les procédés permettant aux modules membranaires de répondre et de s'adapter aux contraintes des procédés et aux exigences d'un environnement industriel, en termes de qualité, de sélectivité et de productivité.

CHAPITRE III
LES RÉSEAUX DE NEURONES

chapiteIII LES RÉSEAUX DE NEURONES

III.1.Généralités

Au cours de la dernière décennie, les algorithmes d'apprentissage statistique ont suscité beaucoup d'intérêt dans le milieu académique et au sein d'entreprises de diverses industries. Ils ont été implantés avec succès pour l'accomplissement de tâches prédictives reliées à des processus statistiques observés pour lesquels on peut identifier plusieurs variables explicatives. Cette étude se concentre sur une classe particulière de ces algorithmes : les réseaux de neurones artificiels. Les réseaux de neurones tirent leur puissance de modélisation de leur capacité à capter les dépendances complexes, i.e. qui impliquent plusieurs variables simultanément.

Un réseau de neurones artificiel est une structure composée d'entités interagissantes entre elles, les neurones. Il permet de traiter, par le biais de l'informatique, des problèmes de différentes natures que les outils classiques ont du mal à résoudre. En effet, son fonctionnement s'inspire de celui des cellules neuronales animales, et est donc différent des méthodes de calcul analytiques que l'on utilise ordinairement. Il s'avère très puissant pour la reconnaissance, la classification, l'approximation ou la prévision **[**62**].**

III.2.Historique

En 1943, Mac Culloch et Pitts ont proposé le premier modèle de neurone biologique (Davalo et Naïm 1989). 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.

En 1949, le psychologue Donald Hebb a introduit, dans son ouvrage "The Organization of Behavior", le terme connexionisme pour parler des modèles massivement parallèles et connectés. Il a proposé de nombreuses règles de mise à jour des poids dont la plus connue à cette époque est la "règle de Hebb" (Hebb 1949; Davalo et Naïm 1989).

En 1958, le psychologue Frank Rosenblatt a développé le modèle du perceptron (Rosenblatt 1958). Il s'agit d'un réseau de neurones, capable d'apprendre à différencier des formes simples et à calculer certaines fonctions logiques. Il est inspiré du système visuel. Il a réussi à l'appliquer dans la reconnaissance des formes. Au début des années 60, les travaux de

Rosenblatt ont vécu un grand intérêt dans le milieu scientifique. Mais en 1969, deux scientifiques américains appelés Minsky et Papert (Minsky et Papert 1969; Davalo et Naïm 1989) ont publié un livre dans lequel ont démontré les limites du perceptron proposé par Rosenblatt. En particulier, son incapacité réside à la résolution des problèmes non linéaires.

Les travaux se sont ralentis considérablement jusqu'aux années 80. En 1982, Hopfield a fini par démontrer l'intérêt des réseaux entièrement connectés (Hopfield 1982; Davalo et Naïm 1989).

Parallèlement, Werbos a conçu un mécanisme d'apprentissage pour les réseaux multicouches de type perceptron : la rétro-propagation (en anglais back-propagation). Cet algorithme, qui permet de propager l'erreur vers les couches cachées, sera popularisé en 1986 dans un livre "Parallel Distributed Processing" par Rumelhart et McClelland (Rumelhart et McClelland 1986).

En 1989 Moody et Darken (Moody et Darken 1989) exploitent quelques résultats de l'interpolation multi variables pour proposer le Réseau à Fonctions de base Radiales (RFR), connu sous l'appellation anglophone "Radial Basis Function network" (RBF). Ce type de réseau se distingue des autres types de réseaux de neurones par sa représentation locale (Talbi 2011).

Depuis ces travaux, les applications des réseaux de neurones n'ont cessé de croître. Les applications en sont multiples et variées **[**63**]**.

III.3.Définition :

Les réseaux de neurones artificiels sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Toute structure hiérarchique de réseaux est évidemment un réseau.

III.4.Le neurone formel

Un neurone formel est un automate très simple imitant grossièrement la structure et le fonctionnement d'un neurone biologique. La première version de ce dernier est celle de Mc Culloch et W. Pittsde (1943) qui se sont inspirés de leurs travaux sur les neurones biologiques. C'est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple, dont on peut facilement calculer la valeur numérique. Son fonctionnement est schématisé sur la Figure III-1. Un neurone formel est une fonction

algébrique paramétrée, non linéaire en ses paramètres, et à valeurs bornées. Ses entrées peuvent être les sorties d'autres neurones ou des entrées de signaux extérieurs. Sa sortie est une fonction non linéaire f d'une combinaison linéaire u des entrées (x_i). Le potentiel u le plus fréquemment utilisé est la somme pondérée des entrées x_i pondérées par les coefficients w_i également appelés poids de connexions :

$$u = w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \textbf{(III-1)}$$

Précisons que le poids w_0 est affecté à une entrée constante appelée "biais". Une fonction f **,** appelée fonction d'activation, est appliquée à ce potentiel u et rendant l'entrée non linéaire **[**64**]**. Cette fonction est la plupart du temps une fonction en **"S",** bornée en ses extrema, continue et dérivable. Le choix d'une fonction d'activation se révèle dans certains cas être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Il en existe plusieurs types, les plus utilisées étant la fonction sigmoïde, la fonction arctangente et la fonction tangente hyperbolique **[**65**,**66 et67**].**Un neurone formel réalise donc l'opération suivante:

$$y = f(u) = f\left(w_0 + \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \right) \qquad \textbf{(III-2)}$$

Avec par exemple pour la fonction f une expression définie par :

$$f(x) = th(x) = \frac{e^{x} - e^{-x}}{e^{x} + e^{-x}} \qquad \textbf{(III-3)}$$

La structure ou la topologie d'un réseau de neurones est la manière dont les neurones sont connectés. Les structures résultantes peuvent être très variées, mais elles sont souvent réparties en deux grandes familles à savoir: les réseaux de neurones non bouclés et les réseaux de neurones bouclés**.**

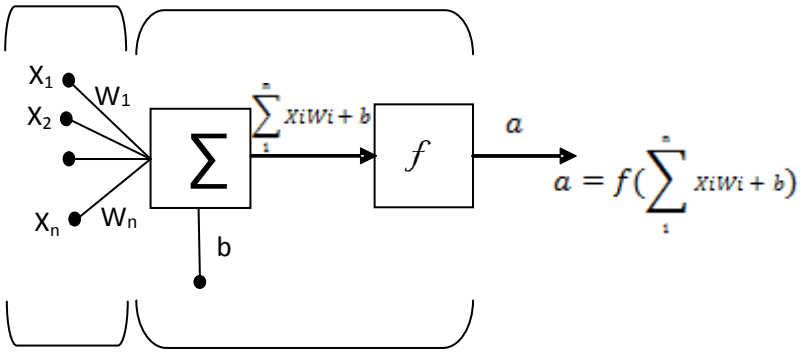


Figure III-1: Schématisation d'un neurone formel.

III.5.Architectures du réseau

Un réseau bouclé est un réseau récurrent ou dynamique où l'information suit un cycle tel qu'il puisse revenir à son point de départ. Il convient bien pour la modélisation dynamique de processus non linéaires où la notion du temps est un élément essentiel [68,69]. Ceci n'est pas le cas dans notre technique de mesure, car le temps n'est pas un paramètre de la méthode.

Un seul neurone ne peut approximer qu'une allure très simple. Dans un réseau, on met à contribution les actions de plusieurs neurones en les interconnectant entre eux pour implémenter ces approximations.

Naturellement, on peut imaginer des interconnexions tous azimuts entre les entrées et les neurones comme illustrées dans la Figure III-2. Il s'agit dans ce cas d'un réseau complètement connecté. Le réseau comporte donc des entrées et des sorties. Les neurones situés en bout de chaîne donnant les valeurs de sortie du réseau sont appelés neurones de sortie. Les neurones situés entre l'entrée du réseau et les neurones de sortie sont appelés neurones cachés.

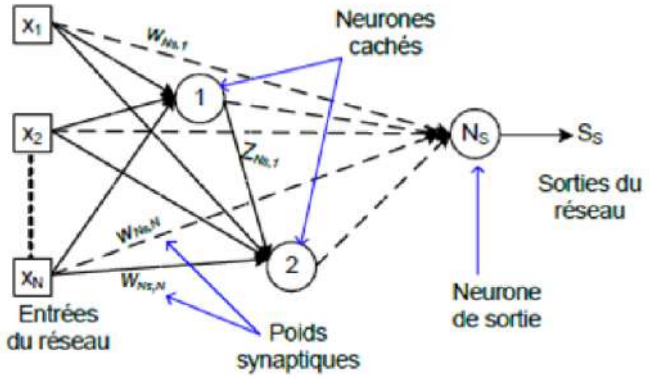


Figure III-2: Réseau complètement connecté.

III.6.Perceptron multicouche

Le perceptron multicouche PMC (MLP) est le type de réseau le plus connu et le plus utilisé pour des problèmes d'approximation, de classification et de prédiction. Il est utilisé donc comme approximateur ou classifieur parcimonieux.

Il appartient à la famille générale des réseaux statiques. L'architecture d'un PMC est organisée en couches successives et comprend une couche d'entrée, une couche de sortie et une ou plusieurs couches intermédiaires appelées couches cachées, car elles ne sont pas vues à l'extérieur. Chaque couche est composée d'un certain nombre de neurones. Chaque neurone

dans une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante tel qu'il n'y a pas de connexion entre les neurones de la même couche.

Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne (Figure III-3)

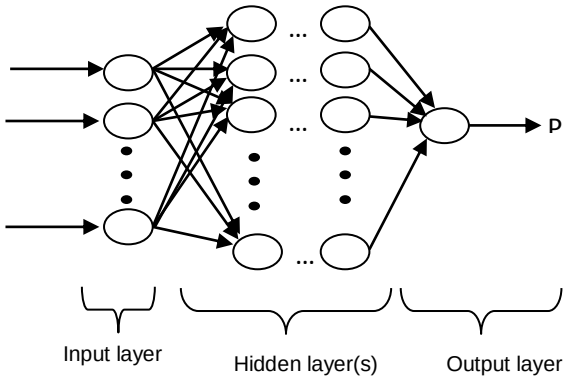


Figure III-3: Réseau multi couche PMC.

III.7.Procédure de modélisation neuronale

La conception d'un modèle non linéaire en ses paramètres comprend plusieurs étapes :

III.7.1. Sélection des données

Lorsque l'on conçoit un modèle à partir de mesures, il est indispensable que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètres égal au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire. Que la représentation des entrées soit aussi compacte que possible, Que la représentation des entrées contienne tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser, mais seulement ceux-ci. En effet, la présence de variables qui ont sur la grandeur à modéliser, moins d'influence que les perturbations ou le, bruit entraine celle de paramètre superflu et introduit des variations non significatives sur les variables d'entrées, qui constituent autant de sources d'erreurs pour le modèle [70].

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

- Réduction de la dimension de l'espace de représentation des variables du modèle,

- Élimination des entrées qui n'ont qu'une faible influence sur la sortie.

III.7.2.Collecte des données

Une fois que les entrées pertinentes du modèle sont bien connues, l'objectif 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.

III.7.3.Séparation des bases de données

Afin de développer un modèle neuronal, il est nécessaire de disposer d'au moins deux bases de données : une base pour effectuer l'apprentissage et une autre pour valider le réseau obtenu et déterminer ses performances .On peut utiliser une troisième base de données, si elle est disponible, pour tester le réseau. Il n'y a pas de règle précise pour déterminer le partage de manière quantitative des données. Il résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont on dispose, l'essentiel est que la base de données consacrée 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.

III.7.4.Normalisation des données

Avant tout apprentissage, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celles qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage. Il existe plusieurs approches de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer.

III.7.5.Choix du type de réseaux de neurones

Le choix du réseau de neurones se fait selon le processus à modéliser c.à.d. si le processus à simuler ne dépend pas du temps alors le type de réseau statique fait la tache de simulation.

Par contre, si l'on veut simuler un processus qui dépend du temps, alors on pourra utiliser un réseau de neurones contenant des connexions arrière (réseau dynamique). Dans la

modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle des PMC.

III.7.6.Choix du nombre de neurones dans la couche cachée

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

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

III.7.7.Choix de la fonction de transfert

La fonction de transfert neuronale, que l'on appelle aussi fonction d'activation, est la fonction mathématique appliquée à la sortie de chaque neurone. Là encore, il n'existe pas de méthode permettant de prévoir a priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats. Mais pour les PMC, il faut des fonctions de type sigmoïde pour les neurones de la couche cachée et généralement une fonction linéaire pour le neurone de la couche de sortie [71].

III.7.8.Estimation des paramètres ou apprentissage

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

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.

III.7.9.Validation et généralisation

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

III.8.Apprentissage des réseaux de neurones

Une fois l'architecture choisie, elle doit subir une phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les poids $w_i$de telle manière que les sorties du réseau de neurones soient, pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage, aussi proches que possible des sorties désirées. Celles-ci correspondent à la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou à la sortie du processus que l'on veut modéliser **[**72**].**

L'apprentissage correspond donc à la phase du développement du réseau durant laquelle les coefficients de la régression sont modifiés jusqu'à l'obtention du comportement désiré. Il existe deux types d'apprentissages, supervisé ou non supervisé.

- L'apprentissage est dit supervisé lorsque les exemples sont constitués des couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie désirée). Tout le problème de l'apprentissage supervisé consiste, étant donnée un ensemble d'apprentissages de n couples (entrée-sortie associée), à déterminer le vecteur des poids w_id'un réseau capable de mettre ces informations en correspondance
- L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches des réponses à des valeurs d'entrée similaires.

Ce dernier cherche à minimiser, par des méthodes d'optimisation non linéaires, une fonction qui constitue une mesure de l'écart entre les réponses réelles du réseau et ses réponses désirées **[**73**].**

On distingue deux étapes dans la phase d'apprentissage :

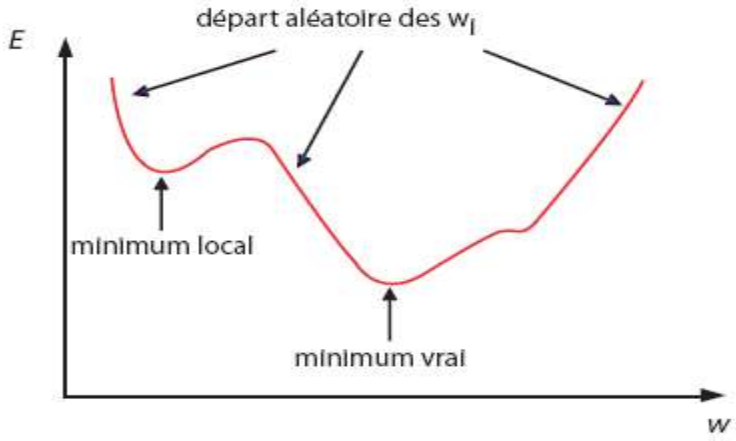


Figure III-4: Algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur.

- Une phase de propagation, qui consiste à présenter une configuration d'entrée au réseau, puis à la propager à celle de sortie en passant par les couches cachées.
- Une phase de rétro propagation, qui consiste, après le processus de propagation, à minimiser l'erreur commise sur l'ensemble des exemples présentés, erreur considérée comme une fonction des poids synaptiques **[**74**].** Cette erreur représente la somme des différences au carré entre les réponses calculées et celles désirées pour tous les exemples contenus dans l'ensemble de l'apprentissage.

Le fait que les réseaux de neurones soient non linéaires par rapport aux poids leur confère l'avantage de la parcimonie décrite précédemment, mais, par contre, rend l'apprentissage plus compliqué que la méthode des moindres carrés utilisée en régression classique. En effet, si le modèle est linéaire par rapport à ses poids alors la fonction d'erreur des moindres carrés est quadratique par rapport à ceux-ci : elle ne présente qu'un minimum. Quand le modèle est non linéaire par rapport aux poids, la fonction d'erreur peut présenter plusieurs minima : on parle de "minima locaux», parmi lesquels il convient de trouver le "minimum vrai" c'est-à-dire le plus petit. La figure 3.4 illustre ce problème. C'est pourquoi la méthode d'estimation des poidsw_i procède par itérations afin de minimiser au mieux la fonction d'erreur.

III.9.Algorithme de rétro-propagation

La phase d'apprentissage est la plus importante étape dans l'optimisation du modèle. Lors de l'apprentissage, un algorithme de rétro-propagation permet de minimiser la fonction d'erreur entre valeurs mesurées et valeurs calculées. Cette minimisation est effectuée en

modifiant les poids des connexions de la sortie jusqu'aux entrées. Pour cette étude, la fonction d'erreur utilisée est la règle du Delta, définie par :

$$\Delta = \frac{1}{2}\sum\left(y_{est} - y_{mes}\right)^2 \quad \textbf{(III-4)}$$

C'est une des règles les plus utilisées pour l'apprentissage supervisé de réseaux de neurones. Initialement développée pour résoudre des problèmes de traitements adaptatifs du signal**,** elle a conduit ensuite à un algorithme connu sous le nom de l'algorithme de rétro propagation du gradient d'erreur ou encore Back-propagation **[**75**].** Il s'agit d'une technique itérative qui va modifier les poids des différentes variables du système jusqu'à ce qu'un minimum de la fonction d'erreur soit atteint. Après présentation des vecteurs d'entrée de la base d'apprentissage, la valeur des connexions est modifiée à l'aide du gradient de la fonction d'erreur. Cette technique présente l'inconvénient de nécessiter un temps de calcul important.

La méthode de Levenberg-Marquard est une méthode du second ordre utilisé comme algorithme de minimisation itérative des poids du modèle pour résoudre le problème du temps. Cette technique permet en effet de converger vers le minimum de la fonction d'erreur plus rapidement du fait qu'elle considère la dérivée seconde de la fonction d'erreur. Il importe également d'éviter que cette optimisation ne s'arrête comme nous l'avons vu, non pas sur le minimum vrai, mais sur un des minima locaux de la fonction d'erreur (figure 3.4). Pour cela, on fait débuter l'algorithme d'optimisation des poids w_i en diverses positions de l'espace des variables d'entrée.

III.10.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons tenté de présenter les réseaux de neurones d'une façon générale tout en mettant l'accent sur les réseaux de neurones non bouclés ou statiques, type PMC vraisemblablement les plus utilisés dans les modélisations statiques du fait qu'ils sont doués de la propriété d'approximation universelle. Nous avons présenté un algorithme d'apprentissage très utilisé dans la communauté connexionniste, l'algorithme de rétropropagation du gradient. Plusieurs travaux lui ont été consacrés et un certain nombre de modifications ont été proposées pour améliorer la capacité de généralisation, la performance du réseau obtenu. En dernier, on a présenté une procédure plus au moins détaillée d'une modification statique en utilisant les PMC. Cette démarche devrait, nous aider dans le calcul de coefficient de perméabilité qui fera l'objet du quatrième chapitre.

CHAPITRE IV

MODELISATION

chapiteIV : MODELISATION

IV.1.INTRODUCTION

Dans ce travail, nous avons, tout d'abord établi une base de données dans laquelle nous avons collecté à partir de la bibliographie un ensemble des MOFs dont les données de perméabilité expérimentales de CO_2 et N_2 ont étés publiées, puis appliqué le réseau de neurones pour la prédiction de la sélectivité des CO2/N2 aux MOFs en utilisant des descripteurs moléculaires de ces dernières qui représentent les entrées du réseau de neurone.

Ce chapitre est scindé en deux parties :

Dans la première partie, nous présenterons les étapes de conception d'un modèle neuronal où les entrées sont des descripteurs trouve dans des articles et des publications pour le calcul du coefficient de sélectivité des gaz (CO_2/N_2).

Dans la deuxième partie, on fait une comparaison entre les résultats de T. Watanabe et al, et les résultats de notre modèle neuronal. T. Watanabe ont calculé la perméabilité des gaz pour un ensemble des mofs par la méthode de Monte-Carlo grand canonique (GCMC). Cet ensemble des mofs non pas encore déterminer leurs perméabilités expérimentalement

La première étape pour la modélisation est la collection des donnés à partir de la bibliographie concernant les MOFs, prometteurs pour la séparation et la séquestration des gaz à effet de serre. Ces matériaux possèdent une structure charpente qui découle de leur structure cristalline bien ordonnée et dotée d'une nanoporosité semblable aux tectosilicates et zéolites pour le tamisage et le criblage des molécules gazeuse pénétrante.

La deuxième étape, est consacrée à la description et la numérisation des structures moléculaires des polymères hybrides et en particulier les MOFs et l'optimisation géométrique de leurs structures 3D en jouant sur la taille du modèle super cellule. Cette étape est primordiale dans le calcul des descripteurs moléculaires qui constitue les entrés de la base de données dans d'éventuel élaboration de modèle de prédiction de la sélectivité aux gaz de ces structures charpentes. La (Figure V-1) résume notre démarche dans ce travail.

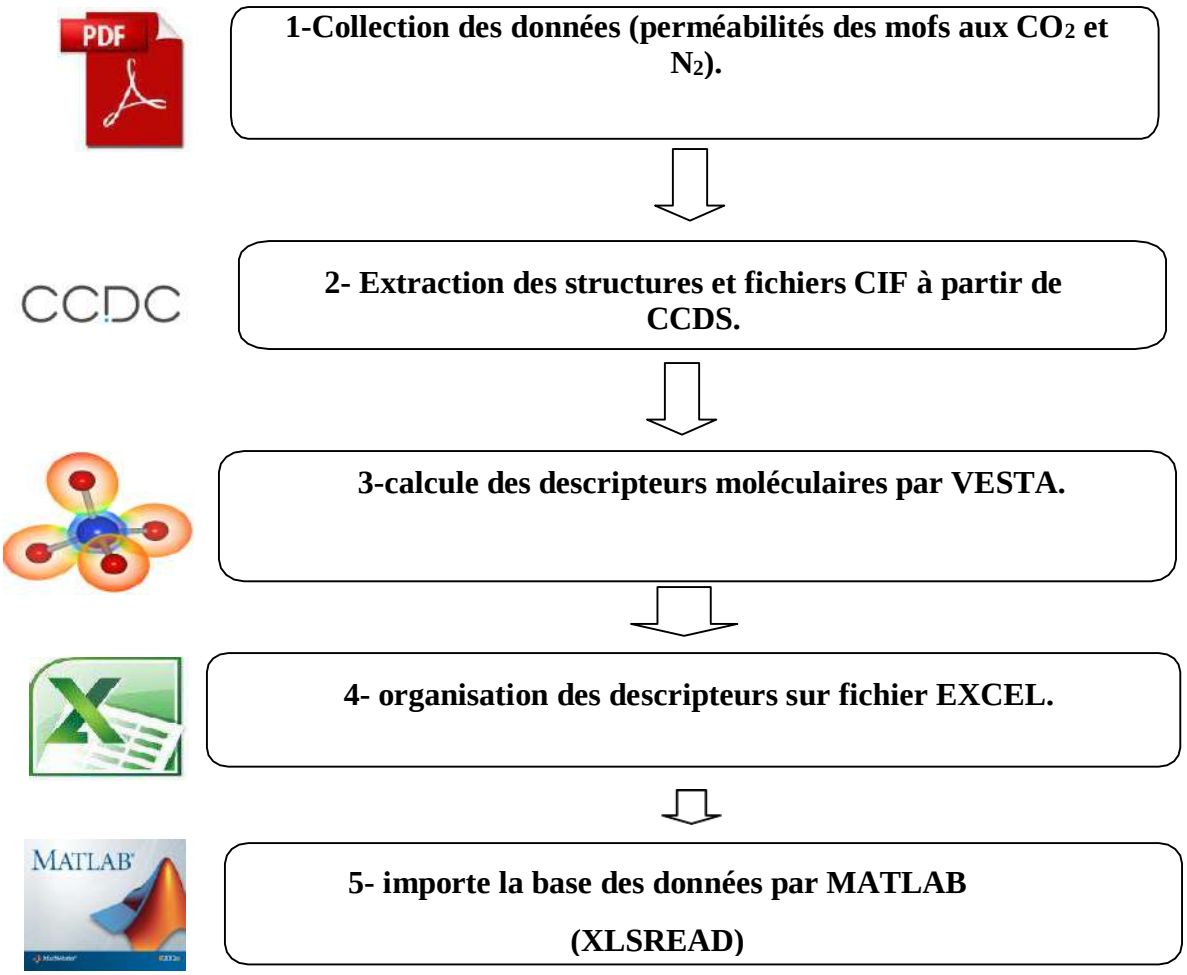


Figure IV-1:Etapes à suivre pour préparer la base de données.

IV.2. l-LES ETAPES DE TRAVAIL

IV.2.1. Collecte des polymères hybrides type II à structure cristalline :

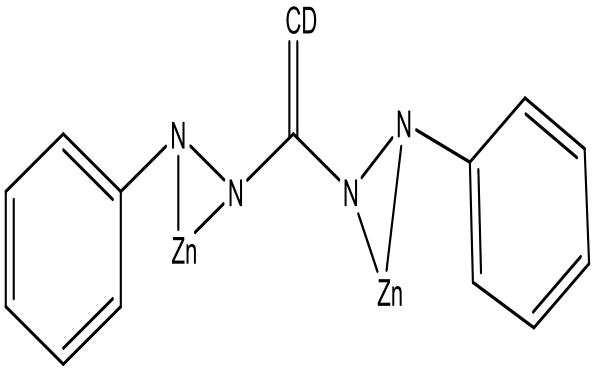
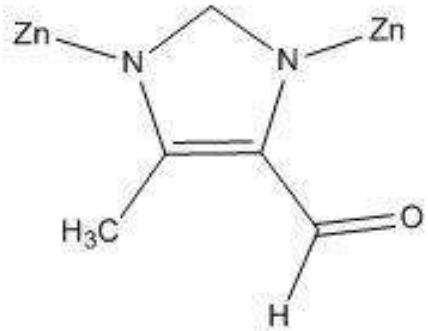
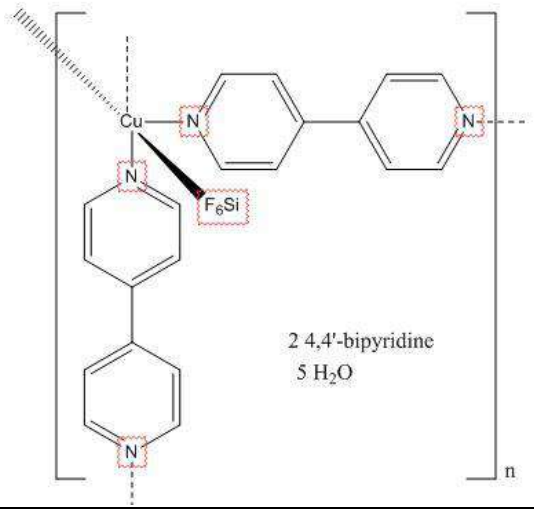
Pour préparer cette base de donne nous avons dans une première étape collectée des publications sur les polymères hybrides type II et en particulier ceux ayant une structure réseaux métal-organiques MOF.

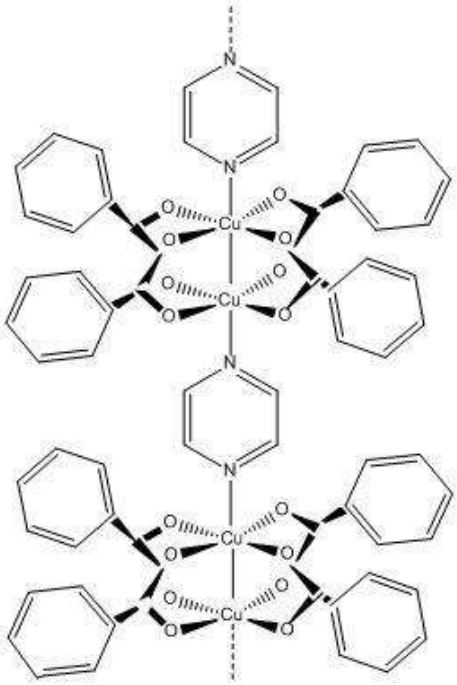
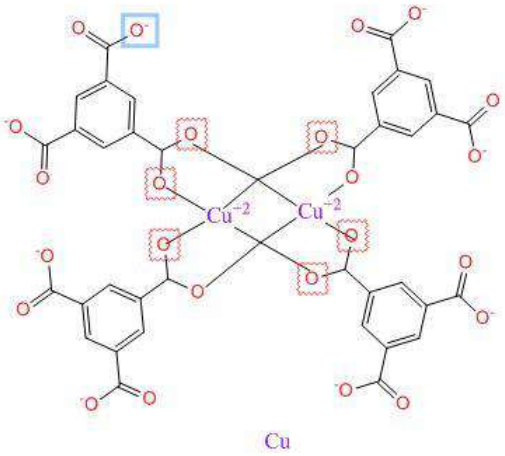
Dans une seconde étape nous n'avons sélectionné que les matériaux utilisés comme membrane dans des séparations gazeuse du système contient du CO_2 par exemple système CO_2/ N_2.

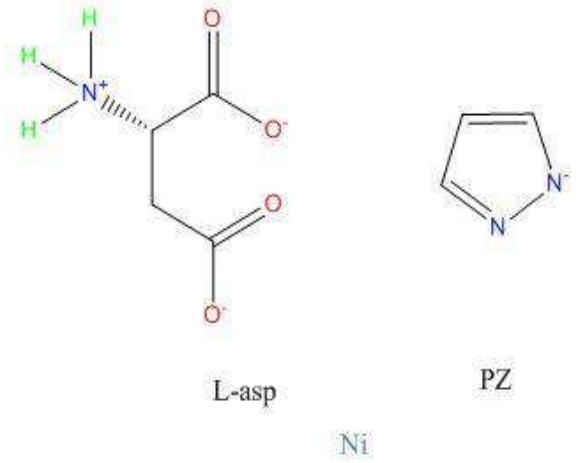
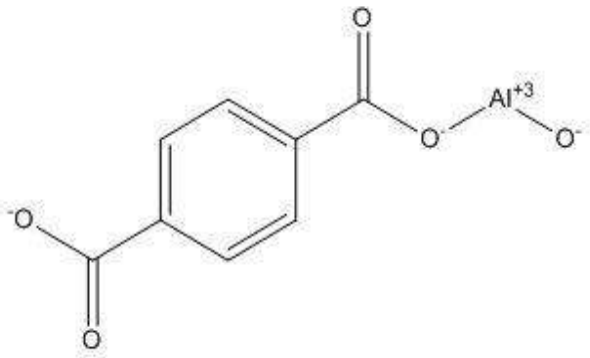
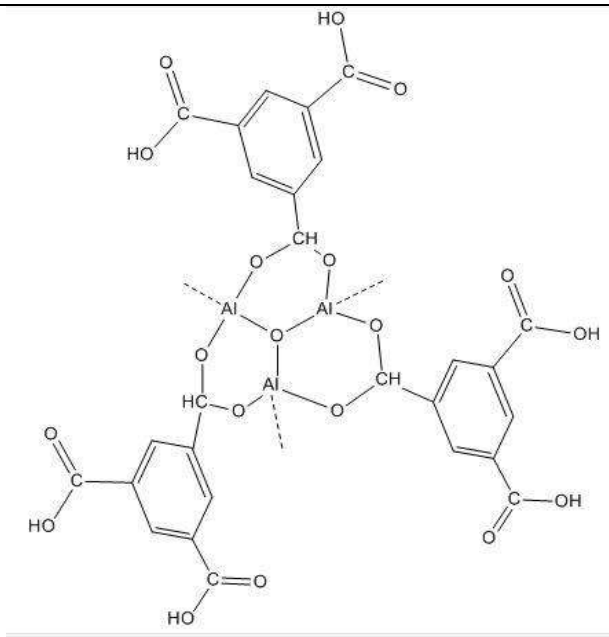
Constaté que la majorité des MOFs sont utilisés d'une manière combinée avec d'autres polymères dans des structures mixtes MMx (mixed matrix). Pour simplifier l'étude nous avons retenu uniquement les structures ou la membrane est constituée uniquement de MOF.

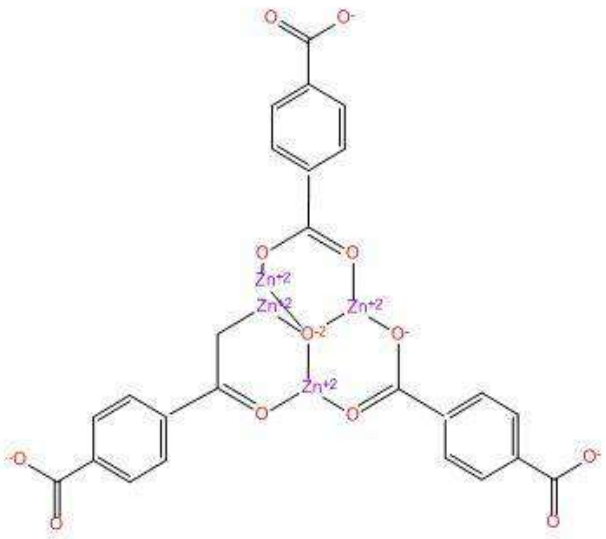
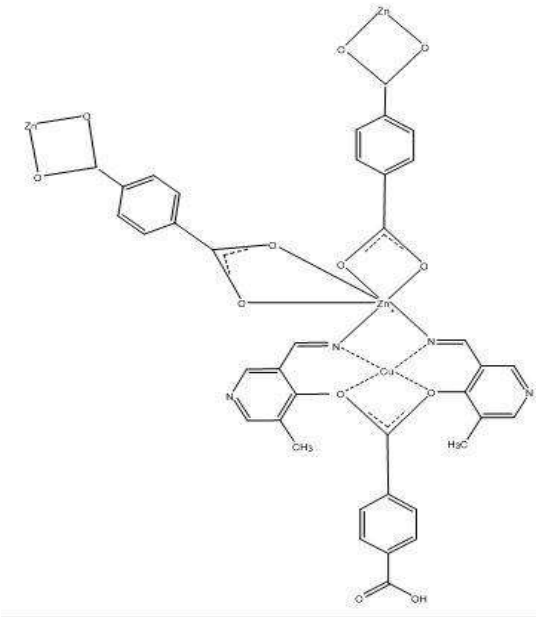
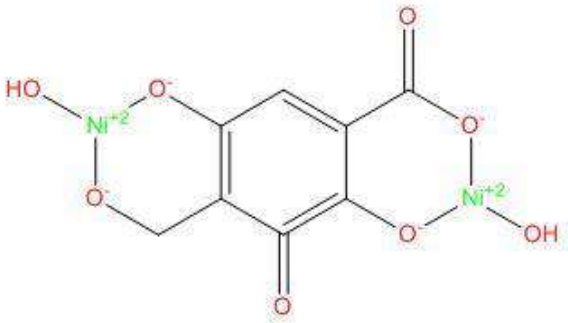
Ainsi, nous avons retenu 25 structures polymères à partir les différents articles disponibles. Les structures collectées et leurs sélectivités expérimentales respectives aux gaz CO_2 /N_2 sont présentées dans le (Tableau IV-1 :

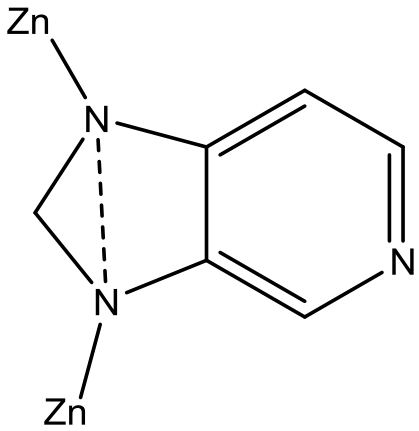
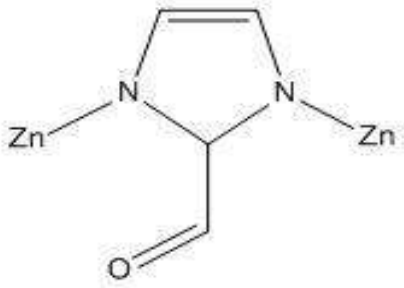
Tableau IV-1 : Les sélectivités expérimentales et la structures des MOFs collectées

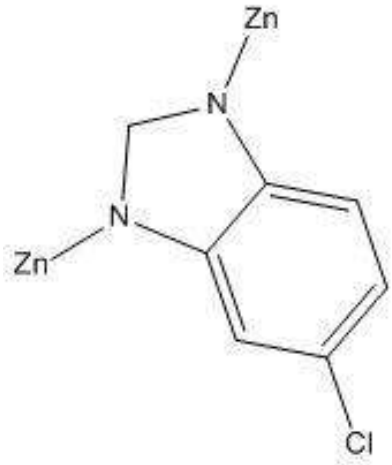
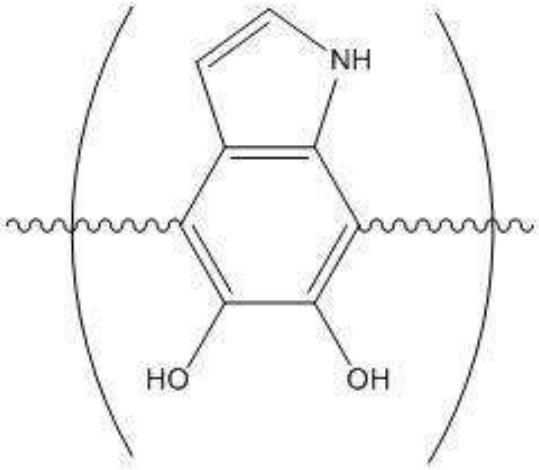
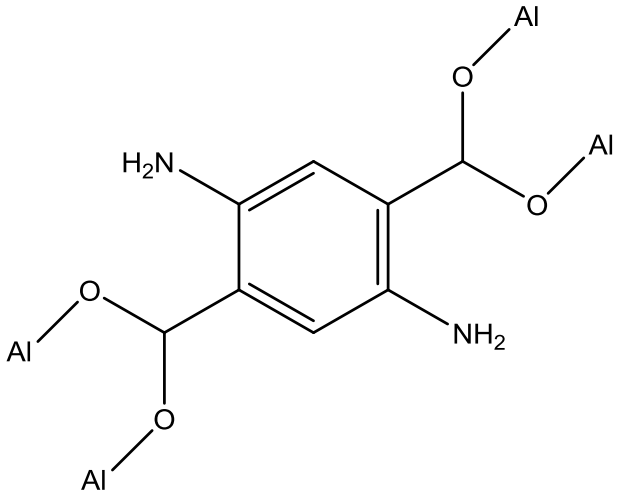
MOFs	Structure	Selectivite	T(C°)
Zn-CD (		0.91	25
SIM-1		1.093	30
Cu(bipy)2(SiF6)		0.874788	20

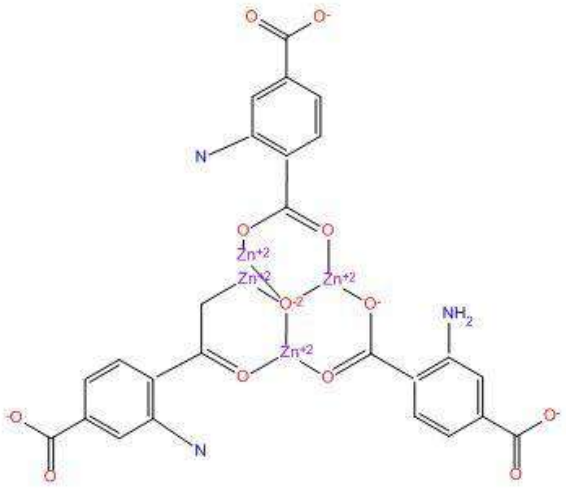
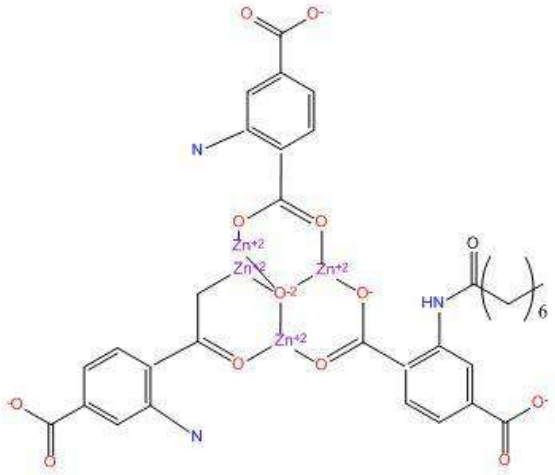
Cu2(bza)4(pyz)		13.65	20
Cu3(BTC)2		0.842639	25
Fe-SOC-MOF	n-Fe6[mu8-C46H26O8]3[mu3-O]2-- --[H2O]4[Cl]2	0.76	25

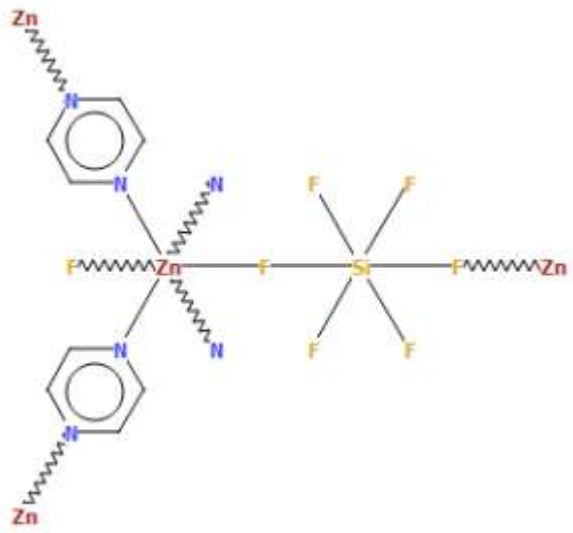
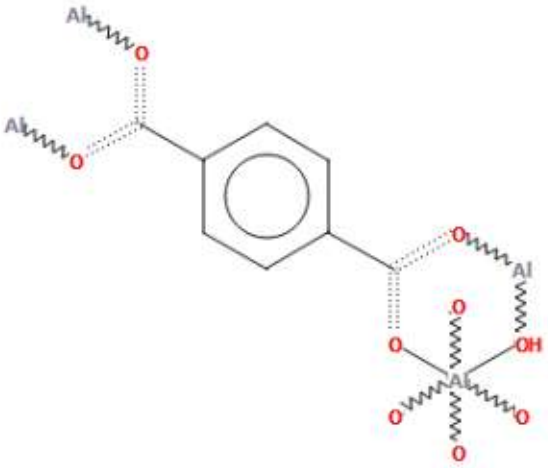
JUC-150		0.54	25
MIL-53-AL		7.02	25
MIL-96		0.78	25

MOF-5		0.84	25
MMOF		1.15	25
Ni-MOF-74		1.05	25

ZIF-8		2	25
ZIF-22		0.84	50
ZIF-67		2.61	30
ZIF-90		1.76	200

ZIF-95		0.31	325
ZIF-100		0.29	25
CAU-1		0.73	25

IRMOF-3		1.58	25
IRMOF-3-AM6		0.833	25
ZIF-7		1	200

SIFSIX-3-Zn		1.82	25
MIL-53		0.82	25
CuBTC		0.74	25

IV.2.2.Extraction des structures et des CIF trouvé au CCDC.

A cause des structures cristallines des MOF,nous étions obligés de passer par une étape de collection des structures cristallines pour chaque MOF sélectionnée. Ainsi, Nous avons consulté la base de données « the Cambridge Cristallophique Data Centr » sous l'abréviation CCDC, pour le recueil des fichiers « CIF ».

Le fichier CIF « Crystallographique Information File » est un format de fichier texte standard pour échanger des informations sur la structure des cristaux prescrit par l'Union internationale de cristallographie (IUCr).

Sur un fichier CIF on trouve la formule chimique, le positionnement des atomes, le nombre, l'unité répétitive ainsi on trouve les distances entre les atomes, les angles, mais la difficulté sur ces fichiers réside aux types de liaison existés dans les matrices.

IV.2.3.Calcule des descripteurs par VESTA.

Après avoir pris les CIF des articles, vient l'étape du retrait des descripteurs par le programme VESTA comme indiqué dans (Figure IV-2)

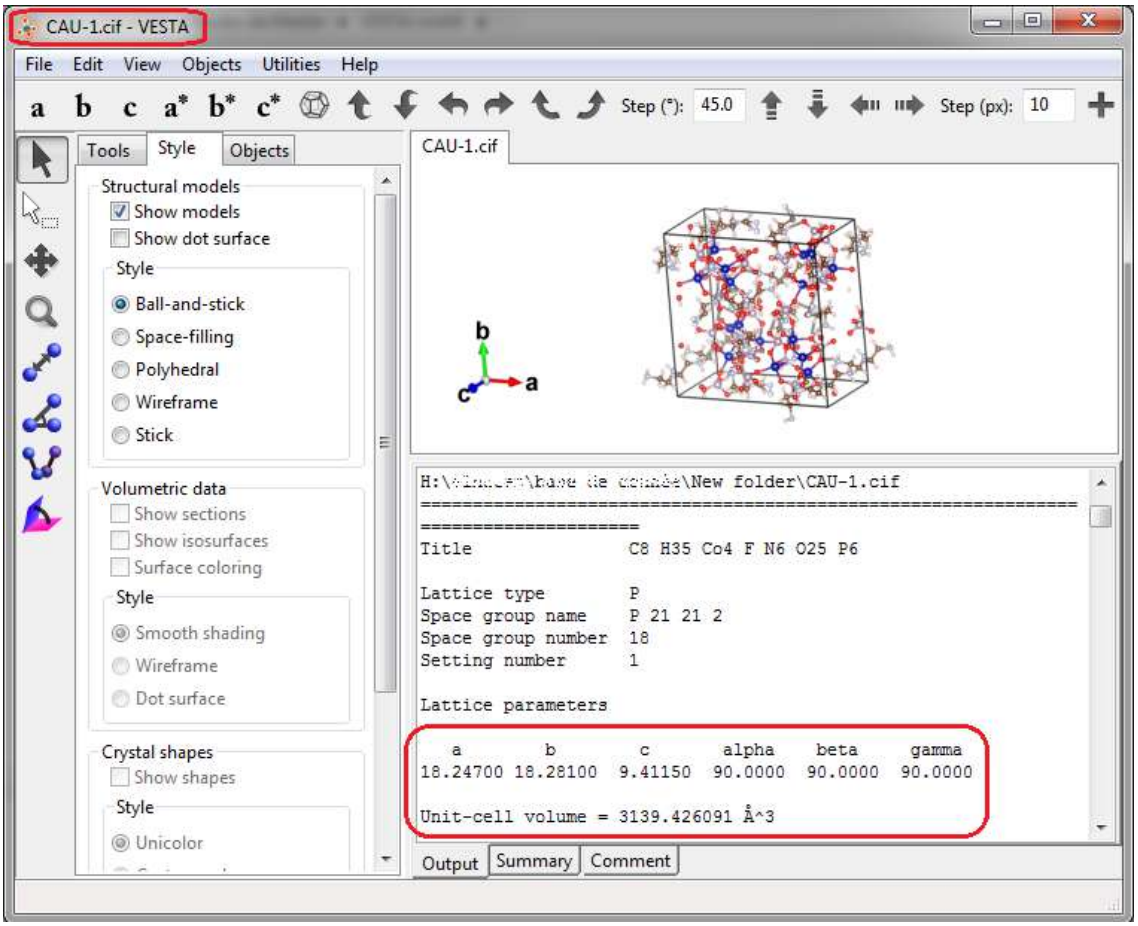


Figure IV-2 : Exemple de Calcule des descripteurs par VESTA.

IV.2.4.Organisation des descripteurs sur fichier EXCEL:

Après avoir collecté les données, elles ont été organisées dans un tableau Excel

IV.2.5. Importe la base des données par MATLAB

Dans cette partie, nous nous sommes appuyés sur la méthode d'import de descripteurs d'un tableau Excel vers le programme Matlab 2012b.

IV.3.Séparation de la base de données :

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une base pour effectuer l'apprentissage du réseau et l'autre pour le tester. La division se fait par la fonction dividrand de Matlab. Cependant, le

partage résulte souvent d'un compromis rendant compte du nombre de données dont on dispose pour effectuer l'apprentissage.

IV.4.Optimisation et conception du réseau de neurone

La base de données expérimentale est établie pour les 8 descripteurs pour différentes structures polymériques. Elle a été divisée au hasard en deux ensembles : un ensemble de formation (apprentissage) et un ensemble de tests, constitués respectivement de 80% et 20% de polymères. Cette sélection a été réalisée de telle manière que les jeux de données destinés à l'apprentissage soient représentatifs pour toutes les familles des polymères et la même chose pour la base du test.

L'ensemble de la formation a été utilisé pour ajuster les paramètres du modèle tandis que l'ensemble de tests a été utilisé pour tester et valider le pouvoir de prédiction du réseau élaboré. La base des données est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (1 :25, 8) pour le CO_2 / N_2.

Les valeurs des sélectivités utilisées sont mesurées entre 20 et 325 °C. L'objectif majeur de cette partie est de savoir quelle est la meilleure architecture qui peut être capable de traiter la base de données disponible pour la conception et l'optimisation d'un modèle neuronal. Les étapes d'élaboration d'un modèle neuronal par un programme Matlab [76] sont reproduites sur la (Figure IV-3). L'architecture d'un réseau est optimisée pour minimiser l'erreur quadratique moyenne (EQM) (équation 4.1).

$$EQM = \sqrt{\frac{\sum\left(y_{obs} - y_{pred}\right)^2}{n}} \qquad \text{IV-1}$$

Où $y_{\exp}$ est la valeur expérimentale, y_{cal} la valeur calculée.

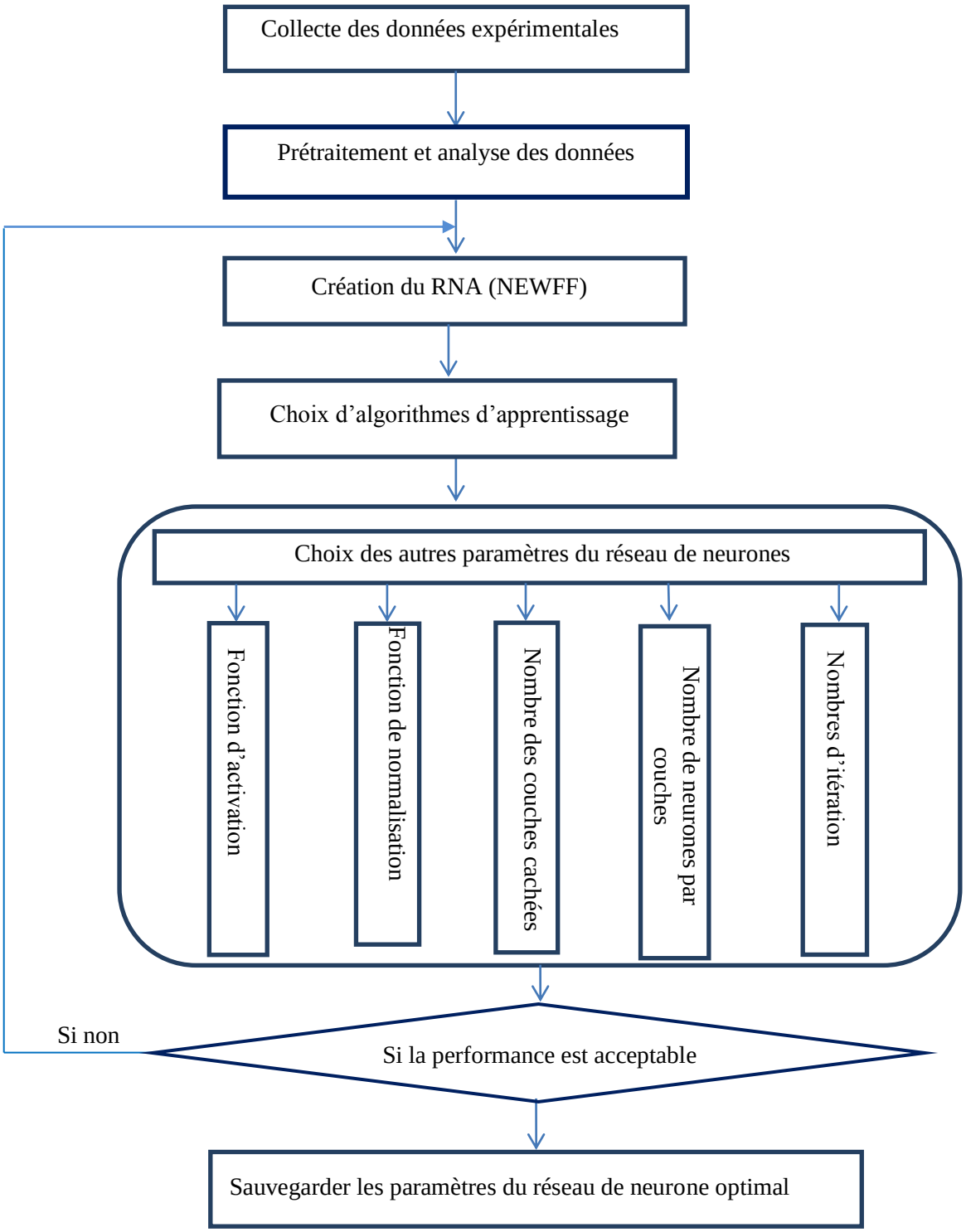


Figure IV-3: Organigramme pour le développement et l'optimisation de l'architecture d'un RNFF.

La sélection de tous les paramètres qui ont été décrits précédemment est déterminée par tâtonnement [77-78]. Deux étapes ont été suivies: la première consiste à tester les paramètres fondamentaux tels que l'algorithme d'apprentissage. La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'effet de la fonction d'activation, de quelques fonctions de normalisation et de l'effet du nombre de neurones /nombre des couches cachées.

IV.4.1.Effet de l'algorithme d'apprentissage

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

Tableau IV-2: Les codes des différentes fonctions d'apprentissage utilisés.

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

Les résultats d'apprentissage sont représentés sur la Figure IV-4. Huit essais ont été employés pour les cinq algorithmes. On constate que l'algorithme d'apprentissage qui donne la meilleure performance en termes d'EQM minimale est l'algorithme de Levenberg-Marguardt (LM).

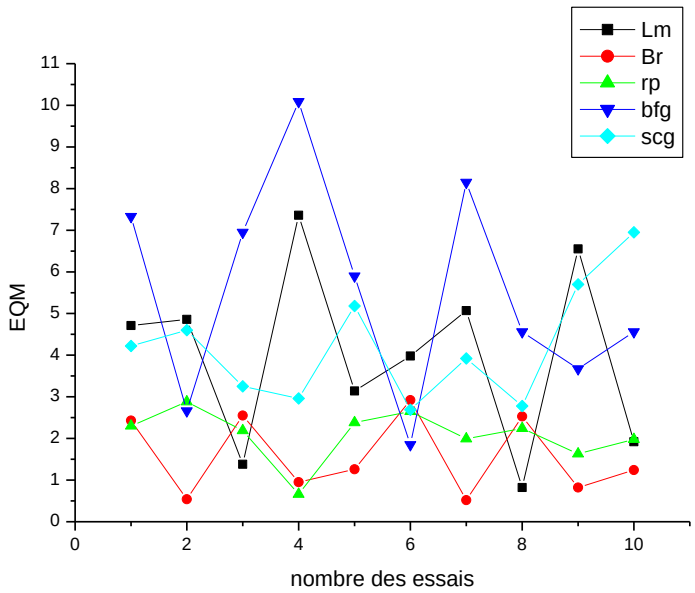


Figure IV-4: Effet du type d'algorithme d'apprentissage sur la performance du réseau de neurones en termes d'EQM.

IV.4.2.Effet de la fonction d'activation

Pour trouver la fonction d'activation pour la couche cachée qui donne une erreur quadratique moyenne minimale, deux fonctions d'activation ont été appliquées (logsig et tansig). La (Figure IV-5) présente la variation de l'erreur quadratique moyenne (EQM) pour le test des deux fonctions d'activation.

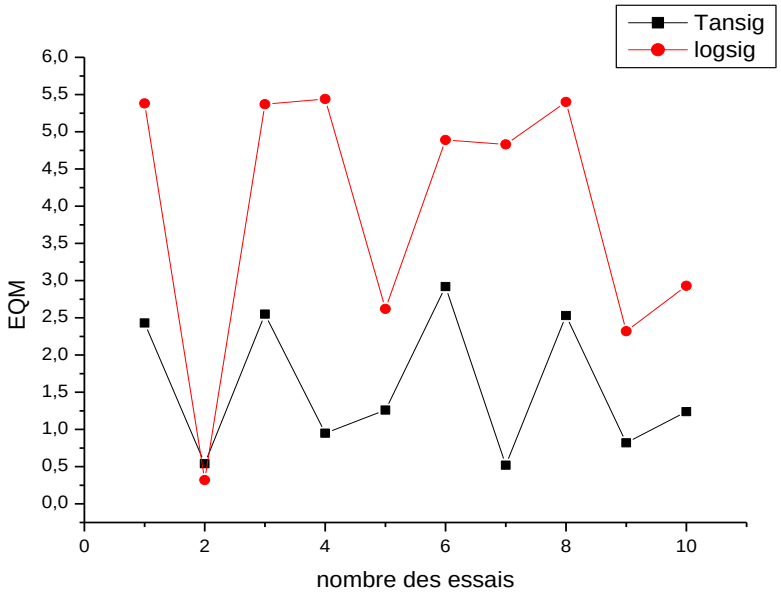


Figure IV-5: Effet de la fonction d'activation sur les performances du réseau de neurones.

La fonction d'activation qui a été choisie pour les couches cachées est log- Sigmoïde et la fonction identité purelin pour la couche de sortie. Ces deux paramètres sont très utilisés pour les réseaux de neurones de type MLP [79,80,81].

IV.4.3.Effet de la normalisation

La normalisation devient dans la plupart des cas une exigence pour la matrice des entrées, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïde dans les modélisations statiques. De plus, la normalisation accélère la convergence du réseau pendant l'apprentissage et augmente son efficacité de généralisation [82].

Vue la grande différence qui existe entre les valeurs des entrées de notre système [S_{min}=0.29,S_{max}=13.65], nous avons procédé à une normalisation primaire des entrées avant de réaliser une normalisation par les fonctions disponibles dans MATLAB. Une étude de leurs effets sur la performance du modèle neuronal a été accomplie. La normalisation est réalisée

par l'une des fonctions suivantes : mapminmx, mapstd [83]. Ces fonctions suivent les formules illustrées dans le (Tableau IV-3) ci-dessous.

Tableau IV-3:Les algorithmes de normalisation. Méthode de prétraitement

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

Ou y : est la valeur normalisée

X : est la valeur originale

Std : Écart type pour chaque rangée de Y où X.

L'effet de normalisation sur la convergence du modèle neuronale est représenté sur la figure 4.4. Cette dernière montre que la méthode MSDM a un effet très remarquable sur les performances d'un réseau de neurones en termes d'erreur quadratique moyenne (EQM).

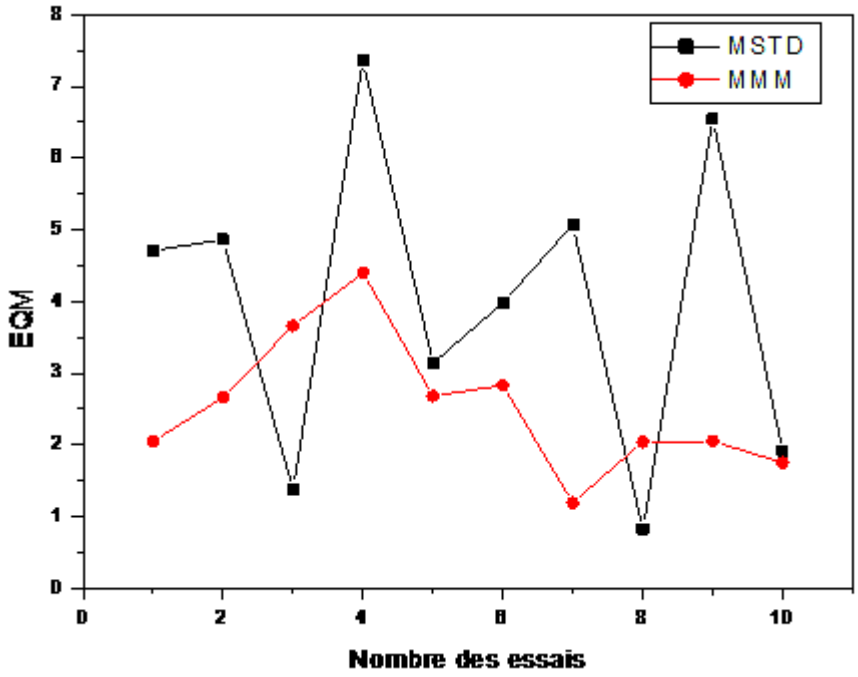


Figure IV-6: Effet des méthodes de normalisation sur la performance du réseau de neurones en termes d'EQM.

IV.4.4.Effet du nombre de neurones :

En commençant par le réseau de neurones avec une seule couche cachée, le nombre de neurones a été varié de 1 à 25. Il a été constaté que le RNA avec 12 neurones dans la couche cachée, nous permet d'obtenir une EQM minimale, mais ce n'est pas suffisant d'où la nécessité d'ajouter une deuxième couche cachée.

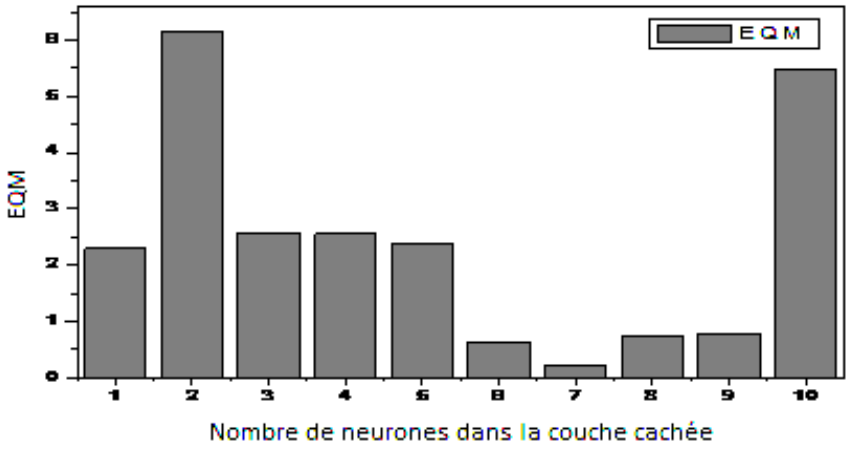


Figure IV-7: Effet de nombre de neurones de la couche cachée sur la performance d'apprentissage du réseau de neurones.

IV.4.5.Effet du nombre de couches cachées :

La structure du réseau de neurones a été modifiée en intégrant une deuxième couche cachée. Les résultats obtenus sont représentés sur la (Figure IV-8). Où on remarque qu'il n'y a pas d'amélioration au niveau de l'erreur quadratique moyenne. Pour cela nous utiliserons une seule couche cache.

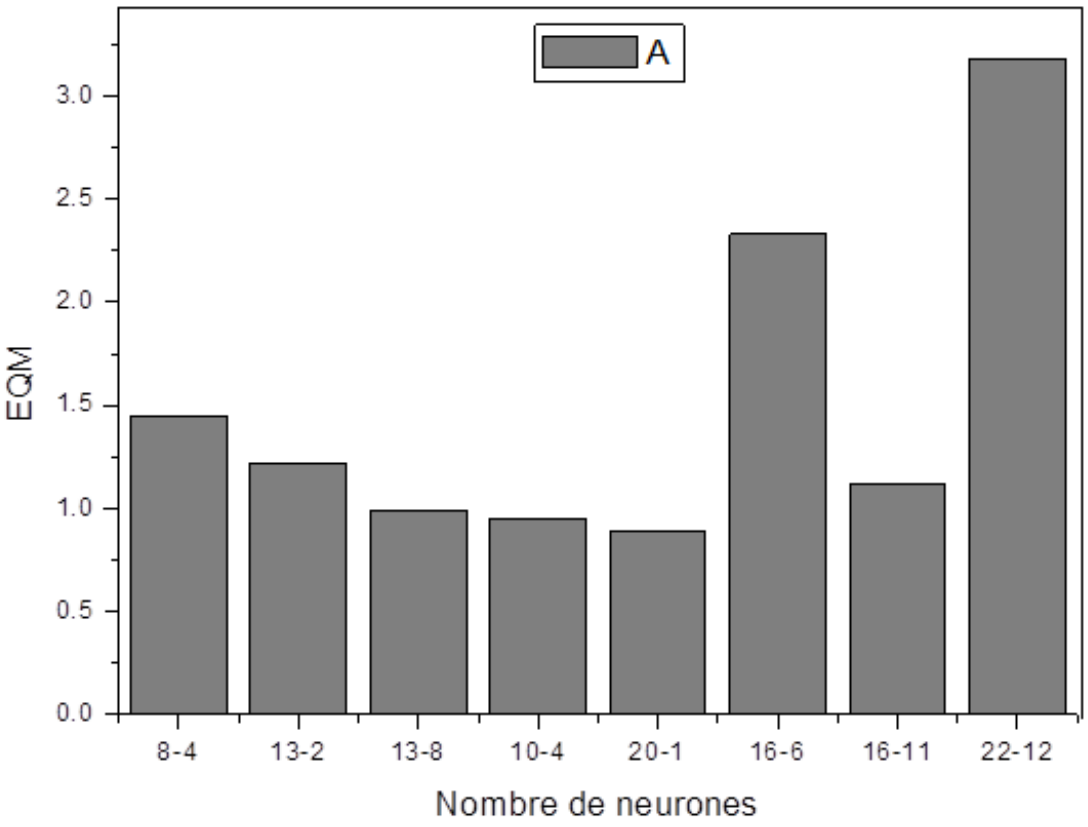


Figure IV-8: Performance du réseau de neurones à deux couches cachées en termes d'EQM minimale.

IV.5.Résultats et discussion

IV.5.1.Résultats d'optimisation

Une fois que l'apprentissage est réalisé, les réseaux sont testés sur de nouveaux jeux d'entrée/sortie qui forment la base de généralisation. Cette étape permet de vérifier le comportement des réseaux sur des cas de polymères non utilisés dans la base d'apprentissage. Un nombre considérable d'essais et de temps de calcul a été investi dans l'optimisation de la topologie du réseau pour chaque gaz. La comparaison des valeurs expérimentales et prédites des coefficients de perméabilité montre une bonne corrélation entre elles. L'architecture optimale du réseau obtenu pour chacun des gaz utilisés est présentée dans leTableau IV-4.

Tableau IV-4: Structure des réseaux de neurones optimisés.

	Couche d'entree	Couche cache	Couche de sortie
Nombre de norons	8	30	1
Fonction de transfere		Logsig	purelin
Algorithme d'aprentissage	Train br		

IV.5.2.Expressions mathématiques des modèles RNA obtenus

L'architecture du réseau neurones optimisé est représentée schématiquement sur les figures ci-dessous.

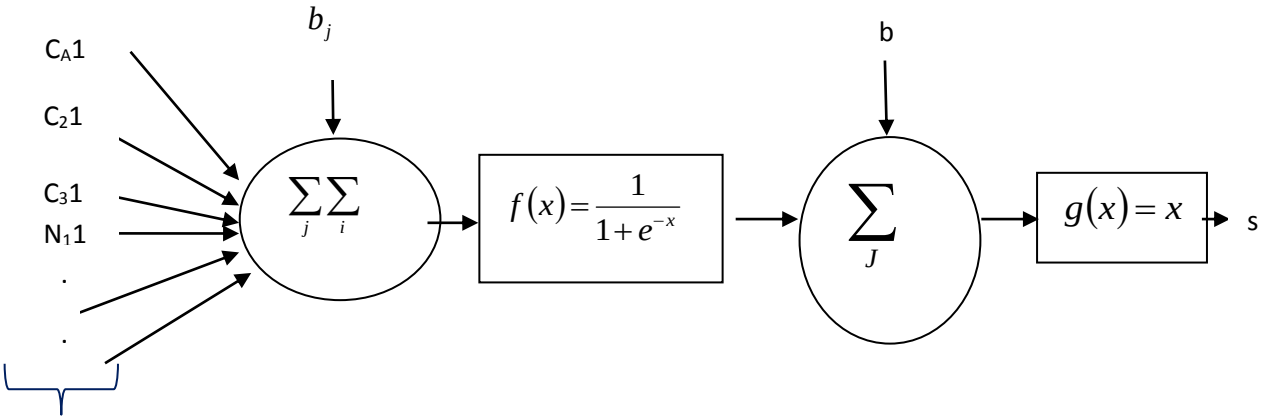


Figure IV-9: Architecture de réseau de neurones optimisé pour CO_2.

$$S_{CO_2/N2} = g\left\{\left(\sum_{j=1}^{5} w_{1j}^{H} f\left[\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I} x_N + b_j\right]\right) + b_1^0\right\} = \sum_{j=1}^{5} w_{1j}^{H}\left[\frac{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)} - e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}{e^{\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)} + e^{-\left(\sum_{i=1}^{18} w_{ij}^{I}+b_j\right)}}\right] + b_1^0$$

x_N représentent les entrées

w^I_{ij} représentent les poids qui relient les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

bj sont les biais des poids reliant les entrées aux "j" neurones de la couche cachée

w^H_{1j} , w^H_{2j} *et* w^H_{3j} représentent les poids des "j" neurones de la couche cachée allant vers la sortie

b^0_1, b^0_2 *et* b^0_3 *sont* les biais des poids des couches cachées

S est la sortie désirée (la sélectivité dans le cas de notre étude).

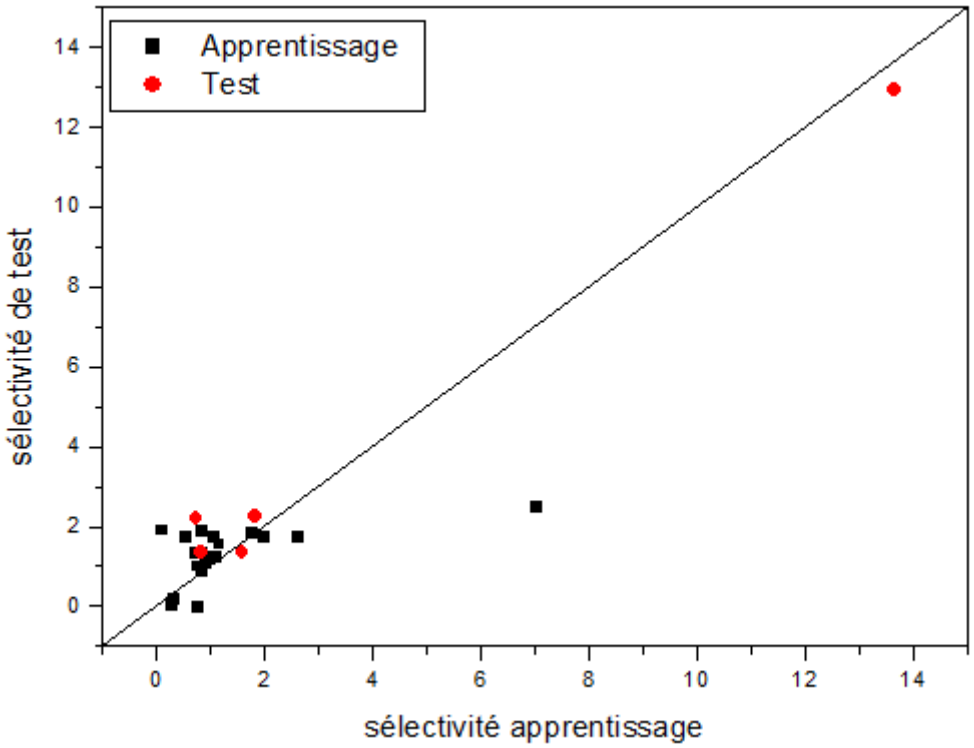


Figure IV-10 : Comparaison des résultats

Tableau IV-5 : les poids et biais des entrées

W_i								$b_j.10^{-4}$
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3278	-0.0205	0.0218	-0.0350	-0.0051	7.2215
-0.0092	0.0213	-0.0958	-0.3264	0.0204	-0.0216	0.0349	0.0051	-7.0944
-0.0092	0.0213	-0.0959	-0.3267	0.0204	-0.0217	0.0349	0.0051	-7.1032
-0.0092	0.0213	-0.0957	-0.3260	0.0204	-0.0216	0.0348	0.0051	-7.0848
0.0092	-0.0214	0.0962	0.3277	-0.0205	0.0218	-0.0350	-0.0051	7.2195
-0.0092	0.0213	-0.0959	-0.3267	0.0204	-0.0217	0.0349	0.0051	-7.1025
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3280	-0.0205	0.0218	-0.0351	-0.0051	7.2271
0.0092	-0.0213	0.0961	0.3272	-0.0205	0.0218	-0.0350	-0.0051	7.2055
0.0093	-0.0214	0.0964	0.3284	-0.0205	0.0218	-0.0351	-0.0051	7.2357

-0.0092	0.0212	-0.0956	-0.3255	0.0204	-0.0216	0.0348	0.0051	-7.0738
-0.0092	0.0213	-0.0957	-0.3263	0.0204	-0.0216	0.0349	0.0051	-7.0923
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3280	-0.0205	0.0218	-0.0351	-0.0051	7.2266
-0.0092	0.0213	-0.0957	-0.3261	0.0204	-0.0216	0.0349	0.0051	-7.0872
-0.0092	0.0212	-0.0954	-0.3249	0.0203	-0.0216	0.0347	0.0051	-7.0578
0.0093	-0.0214	0.0964	0.3285	-0.0205	-0.0216	-0.0351	-0.0051	7.2382
0.0092	-0.0213	0.0958	0.3261	-0.0204	0.0218	-0.0348	-0.0051	7.1783
-0.0092	0.0213	-0.0958	-0.3264	0.0204	0.0218	0.0349	0.0051	-7.0964
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3279	-0.0205	-0.0216	-0.0351	-0.0051	7.2248
-0.0092	0.0212	-0.0955	-0.3252	0.0203	0.0218	0.0348	0.0051	-7.0648
-0.0092	0.0213	-0.0957	-0.3261	0.0204	-0.0216	0.0349	0.0051	-7.0871
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3278	-0.0205	-0.0216	-0.0350	-0.0051	7.2221
-0.0093	0.0214	-0.0963	-0.3285	0.0205	0.0218	0.0351	0.0051	7.1463
0.0092	-0.0213	0.0960	0.3267	-0.0205	-0.0217	-0.0349	-0.0051	7.1931
0.0092	-0.0214	0.0963	0.3278	-0.0205	0.0218	-0.0350	-0.0051	7.2210
-0.0092	0.0212	-0.0955	-0.3254	0.0203	-0.0216	0.0348	0.0051	-7.0705
-0.0092	0.0212	-0.054	-0.3250	0.0203	-0.0216	0.03497	0.0051	-7.0620
0.0092	-0.0213	0.0960	0.3270	-0.0205	0.0218	-0.0349	-0.0051	7.2012
0.0093	-0.0215	0.0966	0.3291	-0.0206	0.0218	-0.0352	-0.0051	7.2543
0.0092	-0.0213	0.0959	0.3265	-0.0205	0.0218	-0.0349	-0.0051	7.1877
-0.0092	0.0213	-0.0958	-0.3265	0.0204	-0.0216	0.0349	0.0051	-7.0973

Tableau IV-6 : les poids et biais des couches cachés

Lw	b2
-0.3478	-9.3941 .10-5
0.3460	
0.3457	
0.3464	
-0.3479	
0.3457	
-0.3476	
-0.3485	
-0.3473	
0.3469	
0.3461	
-0.3476	
0.3463	
0.3475	
-0.3471	
-0.3496	
0.3459	
-0.3477	
0.3473	
0.3463	
-0.3478	
0.3438	
-0.3490	
-0.3479	
0.3470	
0.3474	
-0.3486	

-0.3465	
-0.3492	
0.3459	

IV.5.3.Validation du modèle obtenu :

Afin de détermine la qualité d'un modèle, différentes indicateurs statistiques sont employés. Une validation externe a été faite pour vérifier le pouvoir prédictif d'un modèle. Les résultats de la validation externe et les autres paramètres statiques utilisés pour la validation du modèle sont résumés dans le **(**Tableau IV-7**)**:

Tableau IV-7 : Résultats des paramètres statistiques utilisé pour la validation du modèle

indicateurs	$R^2_{adjusté}$	Q^2_{F1}	R_{test}	R_{global}	$REQM_{test}$
Notre modèle	0.9	0.9	0.9	0.9	0.21

Les formules de ces indicateurs sont listées par les équations suivantes : [84]

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

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

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

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

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

y_i est la propriété expérimentale pour la molécule i.

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

$$R^2_{adjusté} = \sqrt{1 - \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \sum_i \frac{\hat{y}_i}{n})^2}} \qquad \textbf{IV-3}$$

n est le nombre de molécules du jeu données considéré.

y_i est la valeur expérimentale pour la molécule i.

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

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

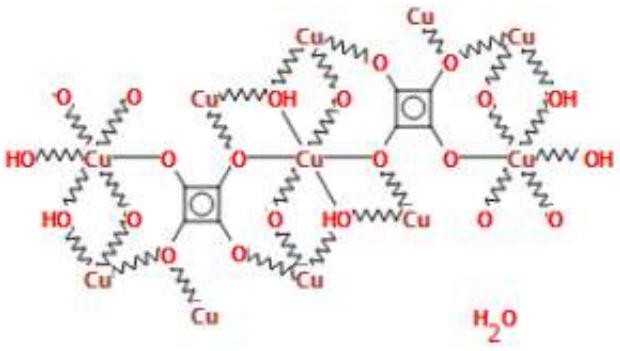
IV.5.4. Comparaison des résultats de modèle neuronale et de T. Watanab et al

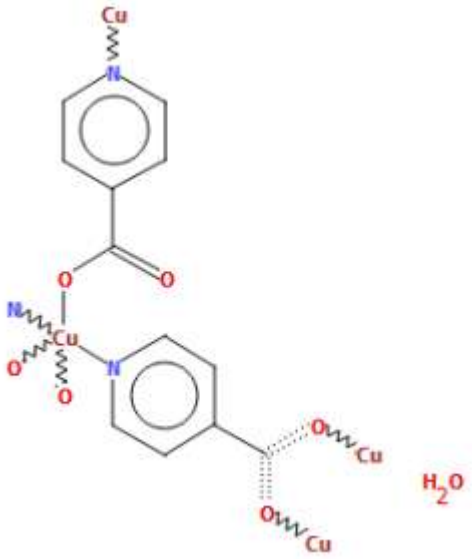
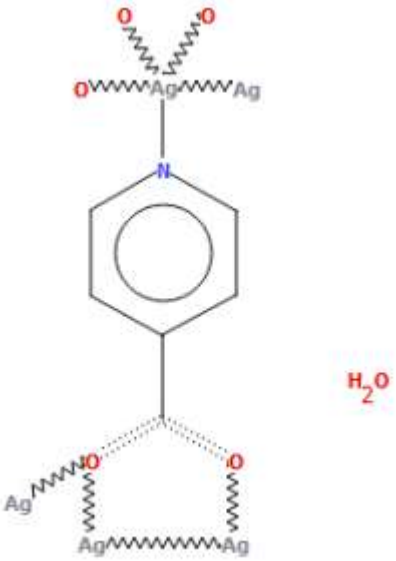
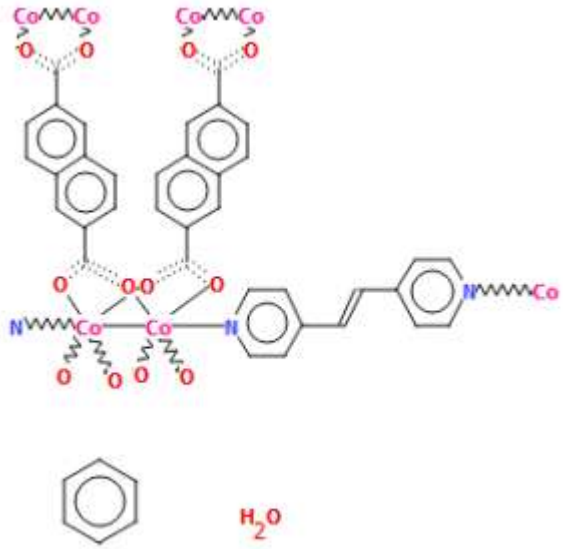
Watanab et al ont criblé plus de 30 000 composés organométalliques et identifié 1163 MOF à examiner à l'aide d'une modélisation informatique en plusieurs étapes pour la séparation des gaz de combustion.

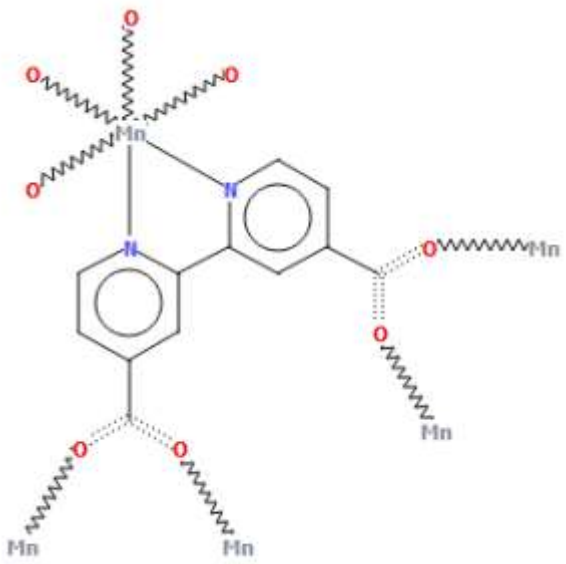
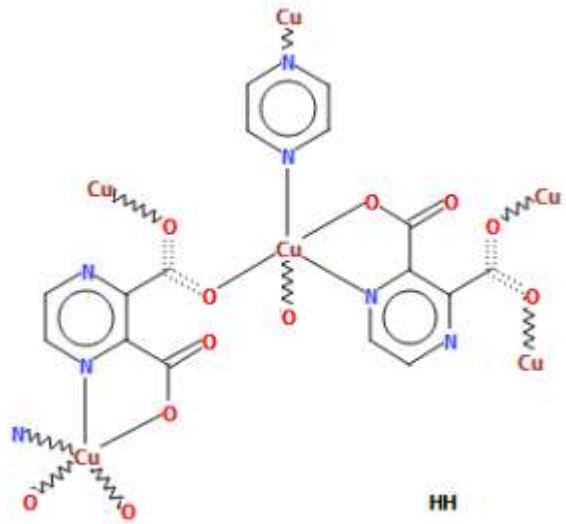
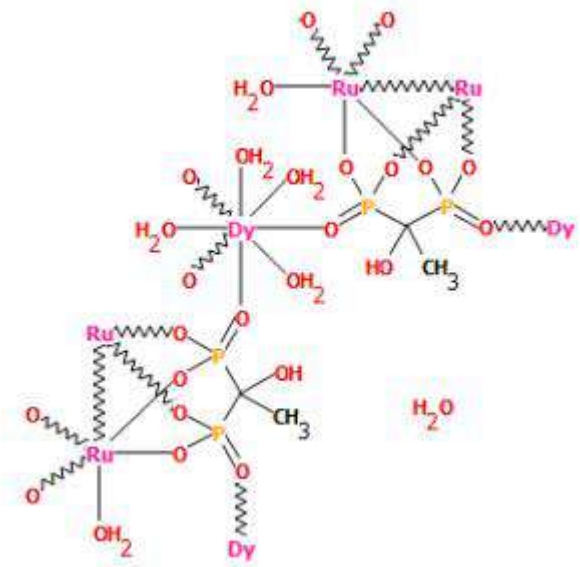
La sélection des matériaux a été restreinte tout en gravissant une échelle de précision et de complexité de calcul.

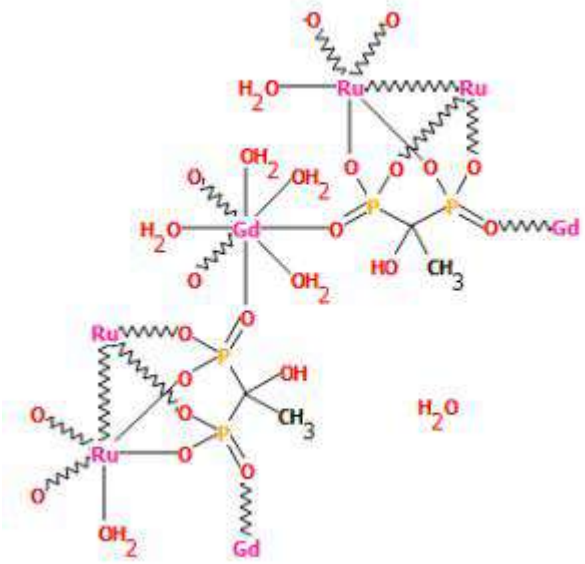
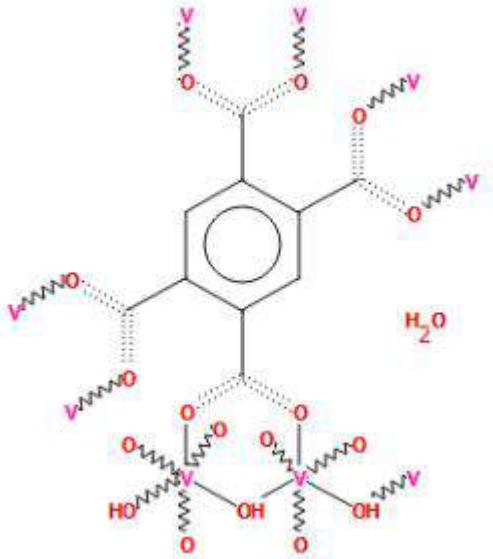
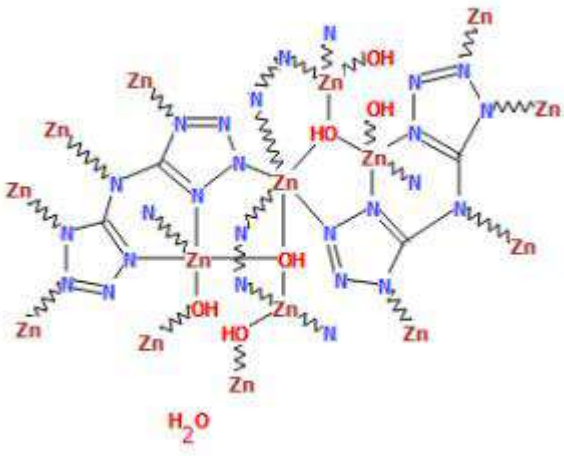
Des simulations moléculaires classiques pour l'adsorption et la diffusion du CO_2 et du N2 permettre de classer les matériaux sur la base de leurs performances de séparation membranaire. Une courte liste de MOF hautement sélectifs en sorption a été créée, et leurs sélectivités sont restées élevées même pour des mélanges de gaz binaires avec la composition de gaz de combustion sec. Cette dernière a été utilisée par notre modèle neuronale pour le but de comparer la capacité de prédiction de réseau de neurone et celle de la méthode utilisée par T. Watanab et al. Les codes et les structures des mofs utilisé pour la comparaison et illustré dans le tableau suivant :

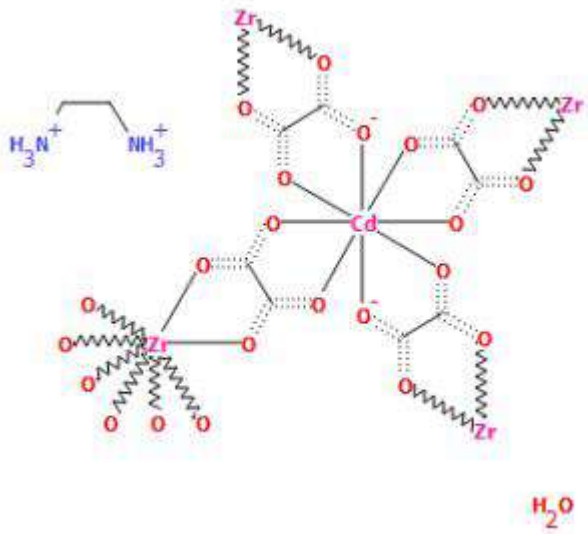
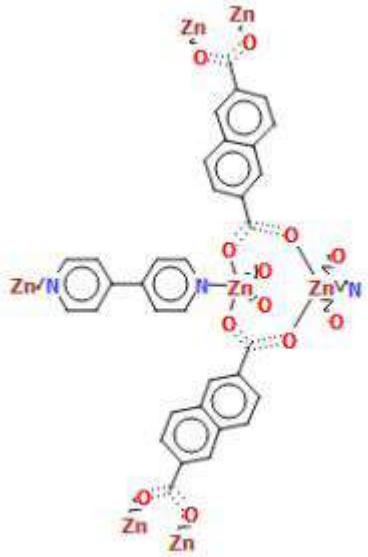
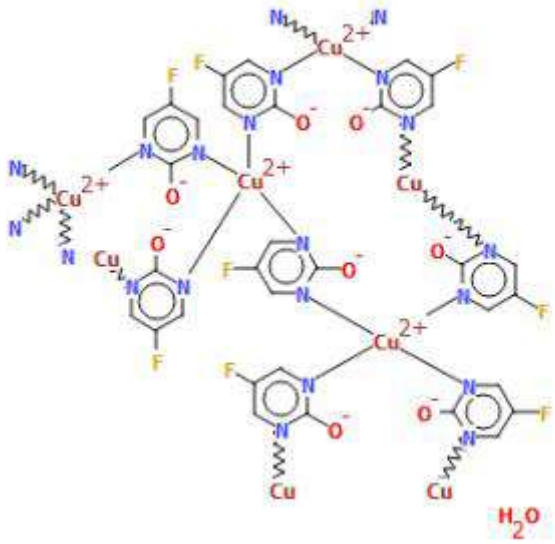
Tableau IV-7 : structure et sélectivité de la base de Monte-carlo

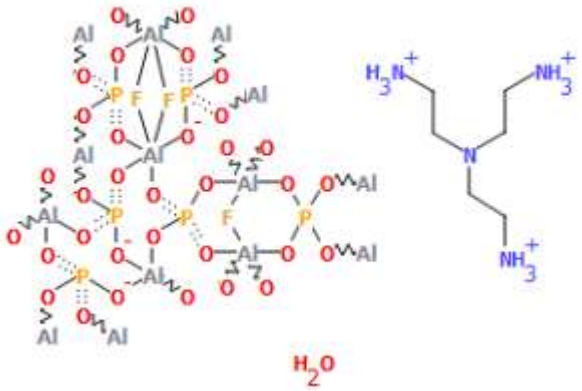
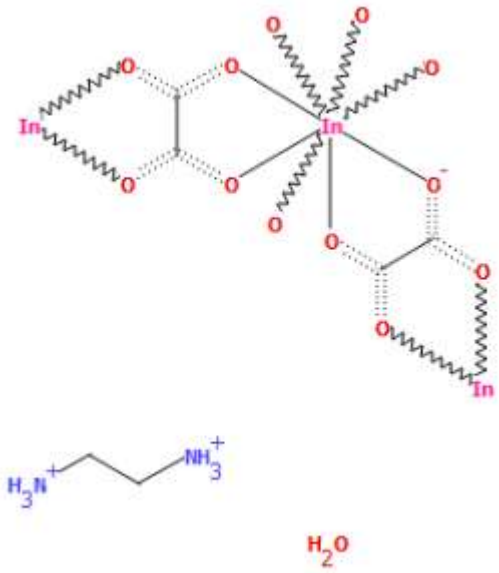
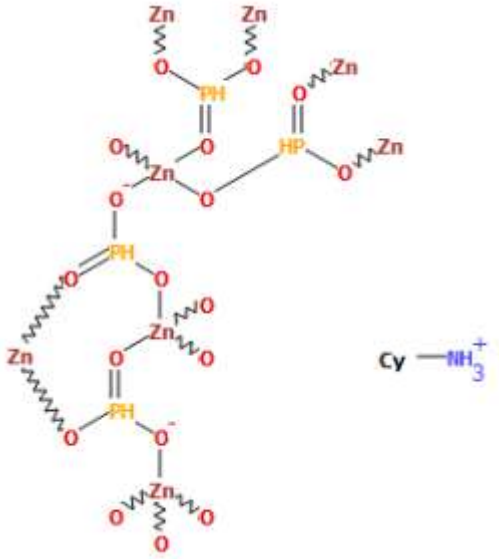
cif	Structure	sélectivité
AGESIP		69.23

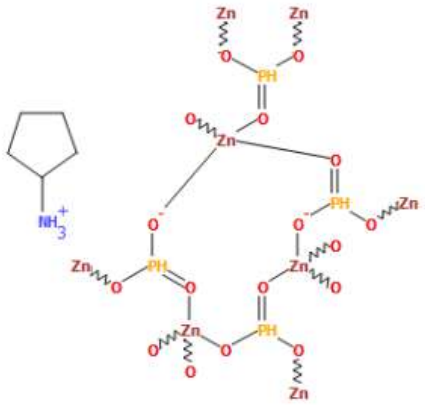
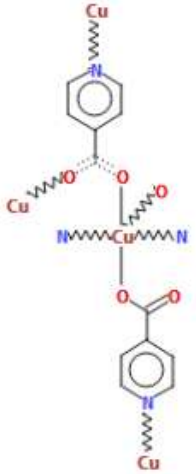
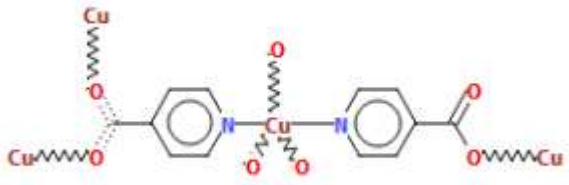
BAHGUN		547.84
CESYEF		886.03
DAJHUS		444.23

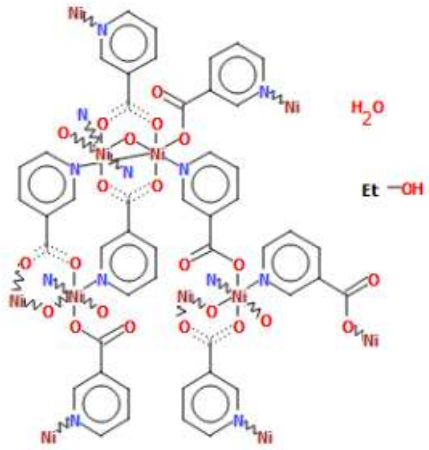
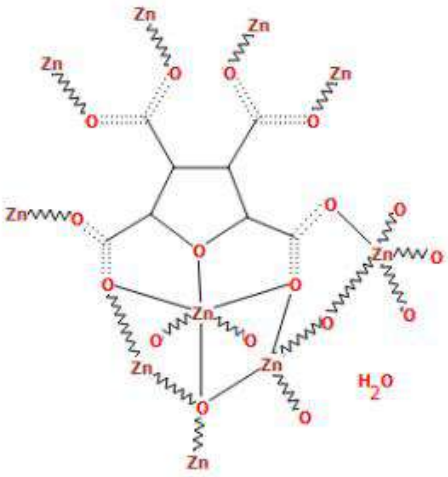
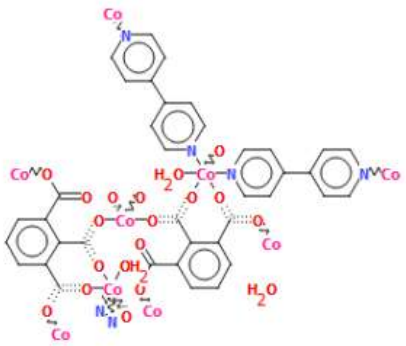
EXUMOZ		2000
FEVNOK		22.24
GIQXIO		10.21

GIQXUA		15.89
GUXQAR		27.89
HIWXER		85.47

IFUDES		49.46
JASNEX		7049.74
JOCPIB		14617.48

MECLEL		3984.96
NOQLOV		26211.45
OFIWIK		6025.64

OFIWOQ		135.14
TISGUY		13.58
UFUMUD		461.20
UFUMUD01		1216,73

UFUNAK		7117.29
VOCNOQ		2.32
XAGCUE		1376.14
YOPMAS		1435.68

Pour comparer les résultats de notre modèle à celle de MONTE-CARLO on utilise les descripteurs de la base illustré dans le (Tableau IV-7) et on applique sur l'architecture obtenu dans la partie d'optimisation. Les résultats de la comparaison sont présentés sur la (Figure IV-11)

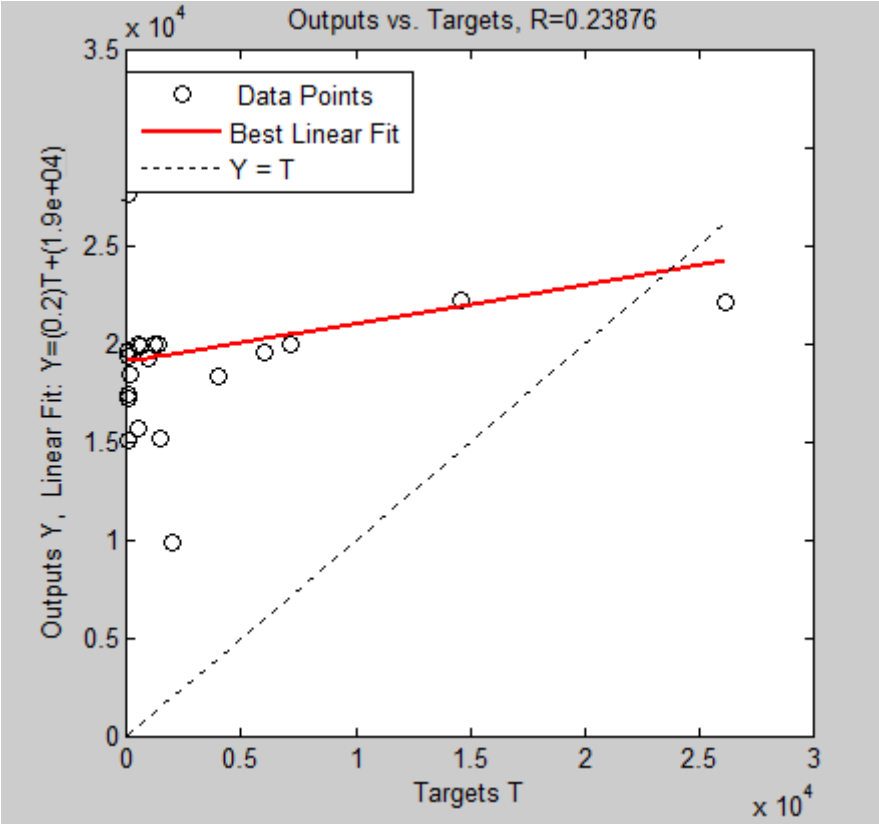


Figure IV-11 : Comparaison des résultats obtenue par réseau de neurone et par Monte Carlo

D'après la Figure IV-11 : on remarque la divergente entre les résultats de notre modèle neuronale vis à vis les résultats du model de Monte-Carlo.

On peut améliorer la fiabilité de notre modèle par l'ajout des autres descripteurs moléculaire plus descriptive aux ce type des polymères qui sont calculé par des logiciels approprie comme ALVADESC.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La croissance rapide du nombre de structures cristallines signalées a conduit à une situation où la plupart des matériaux signalés sont à peine examinés au-delà de leur découverte initiale.

Ainsi, il est très probable que des MOF avec des propriétés souhaitables pour des applications ciblées existent parmi les matériaux connus, mais cette identification n'a pas encore été faite.

Le nombre énorme des MOF qui sont déjà connus signifie que relever ce défi de sélection de matériaux uniquement par des méthodes expérimentales est une perspective intimidante. En principe, les méthodes de calcul devraient pouvoir jouer un rôle utile dans ce domaine.

La modélisation informatique des MOF est régulièrement effectuée pour étudier l'adsorption et la diffusion moléculaires dans les MOF et fournit des informations détaillées au niveau atomique qui sont souvent difficiles à obtenir par des méthodes expérimentales.

Cette étude avait pour finalité l'élaboration d'un nouveau modèle neuronal pour la prédiction de la sélectivité des mofs aux CO_2/N_2

Dans toute recherche de modèles QSPR, l'établissement d'une base de données fiable est l'une des clés de réussite. C'est la première des conditions à satisfaire pour avoir un modèle valide. Compte tenu de cette condition, nous avons élaboré une base de données avec comme fonction à modéliser sélectivité de système CO_2/N_2 et huit descripteurs sélectionnés par logiciel VESTA.

Pour la recherche de la topologie du réseau de neurones optimale nous avons adopté la stratégie d'erreurs, l'architecture finale obtenue [8:30:1] permettre de prédire la sélectivité CO_2/N_2

Les résultats obtenus montrent que le modèle neuronal a une capacité de prédiction acceptable, cette dernière est testée par plusieurs paramètres statistique comme : eqm de 0.21 et R= 0.9,il reste à étudier les facteurs vont intervenir sur la capacité prédictive notamment

_ la nature des mofs sélectionnés dans la base de données

_ augmenter la taille de la base de données

_ choisir d'autre méthode pour déterminer le nombre et le type de descripteurs

REFERENCES

1 **C. Larabi**, « SURFACE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY ON METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOF): SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THEIR APPLICATION IN CATALYSIS». Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2011).

2 A. HAMMADI, K . BENALLAL« SYNTHESE ET CARACTÉRISATION DE MOFS DÉRIVES DE Zr (IV)/Ti(IV) FUMARATE», mémoire de Master, Université de Tlemcen .2016.2017.

3 **S. Ma**, «GAS ADSORPTION APPLICATIONS OF POROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS», Pureappl.Chem, 81: 2235–2251, (2009).

4 **R. Sibille**, «SOLIDES HYBRIDES ORGANIQUE – INORGANIQUE A BASE DE MOLECULES DICARBOXYLATES ET D'ELEMENTS DE TRANSITION 3D OU 4F : RELATIONS STRUCTURE – PROPRIETES MAGNETIQUES, EFFETS DE DIMENSIONNALITE», thèse doctorat, Université de Lorraine, (2012).

5 **D. Liu a,b , J.J. Purewala,b , J. Yang a, A. Sudik a , S. Maurer c , U. Mueller c , J. Ni b,D.J. Siegel b**, «MOF-5 COMPOSITES EXHIBITING IMPROVED THERMAL CONDUCTIVITY», I. J. of Hydrogen Energy, 37: 6109-6117, (2012).

6 **M. De Toni**, « SIMULATION MOLECULAIRE DE L'INTERACTION DE MOLECULES POLAIRES AVEC DES MATERIAUX DE LA FAMILLE DES MOFS», thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2012).

7 **B .ASSFOUR, S. LEONI et G. SEIFERT**«HYDROGEN ADSORPTION SITES IN ZEOLITE IMIDAZOLATE FRAMEWORKS ZIF-8 AND ZIF-11» journal de physique – chimie 22 avril 2010.

8 **U. Ravon**, « THE DEVELOPMENT OF NEW MATERIALS SUCH MOFS FOR CO2 CAPTURE AND ALKYLATION OF AROMATIC COMPOUNDS», thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2010).

9 **N**. **L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi**, « HYDROGEN STORAGE IN MICROPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS », Science, 300: 1127–1129 (2003)..

10 **T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado and D. Farrusseng,**«HOMOGENEITY OF FLEXIBLE METAL–ORGANIC FRAMEWORKS CONTAINING MIXED LINKERS», J. of Materials Chemistry, 47:1562-1564, (2011).

11 **L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp**, «METALORGANIC FRAMEWORK MATERIALS AS CHEMICALSENSORS», Chem. Rev,112: 1105 – 1125 (2012).

12 L. Borchardt, F.Hasché, M. R. Lohe, M. Oschatz, F. Schmidt, E. Kockrick, C. Ziegler, T. Lescouet, A. Bachmatiuk, B. B□üchner, D. Farrusseng, P. Strasser, S. Kaskel, «TRANSITION METAL LOADED SILICON CARBIDE-DERIVED CARBONS WITH ENHANCED CATALYTIC PROPERTIES», J. homepage, 50 : 1861-1870, (2012).

13 M. Fontanille, Y. Gnanou, Chimie et physico-chimie des polymères, chapitre 1 : Introduction, Paris : DUNOD, (2002)1-12..

14 M. Nir, A. Ram, Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(EthyleneTerephthalate), Polymer Engineering and Science. 36(6)(1996) 862-868.

15 P.Hernandez-Munoz et al, Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Material, s.l. : Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1999.

16 M. S.TAWFIK et al, Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET, N°1/2, 157-162, s.l. : Food chemistry, , 1998, Vol. 61.

17 R.AURAS et al, Sorption of ethyl acetate and d-limonene inpoly(lactide) polymers, 648–656, s.l. : Journal of the Science of Food and Agriculture, 2006, Vol. Vol. 86.

18 P.Hernandez-Munoz et al, Food aroma partition between packaging materials and fatty food simulants, N°. 7, 673-682, s.l. : Food Additives and Contaminants, 2001, Vol18, .

19 B.Flaconnèche et al, Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly(vinylidene fluoride), 261-278. , s.l. : Oil & Gas Science and Technology, 2001, Vol. 56.

20 C.Dury-Brun et al, Multiple Mass Transfers of small volatill Molecules Through flexible Food Packaging, Food Rev. Int. 2007, 23, 199-255.

21 G.E Karlson et al, Molecular dynamics simulation of oxygen diffusion in dry and water-containing poly(vinyl alchol), Polymer 45,3893-3900, (2004).

22 L-T. Lim et al, Sorption and transport of water vapor in nylon 6,6 film, Journal of applied polymer science 71,197-206, (1999).

23 J.Togawa et al, Gas permeability modification of polyolefin films induced by limonene swetting, Journal of membrane science 188, 39-48, (2001).

24 R. W. G. Van Willige et al, Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging, 303-313, s.l. : Food Additives And Contaminants , 2002a, Vol. 19.

25 N. F. F.Soares, J. H.Hotchkiss, Comparative Effects of De-aeration and Package Permeability on Ascorbic Acid Loss in Refrigerated Orange Juice, 111-118, s.l. : Packaging Technology and Science, Vol. 12, 1999.

26 N. H.Ullsten, M. S.Hedenqvist, A new test method based on head spaceanalysis to determine permeability to oxygen and carbon dioxide of flexible packaging, 291–295, s.l. : Polymer Testing, Vol. 22, 2003.

27 Y.WANG et al, Ethylene and Oxygen Permeability ThroughPolyethylene Packaging Films, 169-178, s.l. : Packaging Technology and Science, Vol. 11, 1998.

28 I.Cozmuta and al, Gas sorption and barrier properties of polymeric membranes from molecular dynamics and Monte Carlo simulation, pp 3151-3166., s.l. : J. Phys. Chem., Vol. 111, 2007.

29 M.Muramatsu et al, Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature andhumidity dependence, 561-564. , s.l. : Radiation Physics and Chemistry, Vol. 68, 2003.

30 C.-C.Hu et al, Effect of free volume and sorption on membrane gas transport, 51-61. , s.l. : Journal of Membrane Science, Vol. 226, 2003.

31 K.Ito et al, Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement, 6153-6155., s.l. : Macromolecules, Vol. 34, 2001.

32 T. D.Krizan et al, Structure of Amorphous Polyamides:Effect on Oxygen Permeation Properties, pp. 111-125. , s.l. : In Barrier Polymers and Structures , 1990.

33 J. L.Duda et al, Diffusion in glassy polymers - relaxation and antiplasticization, 715-720, s.l. : Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 172-174, 1994.

34 B.Jasse et al, Permeability and structure in polymericpackaging materials. In Food Packaging and Preservation, pp. 1-22. , s.l. : Edited by M. Mathlouti: Aspen Publishers. , 1999.

35 C.D'Aniello et al, Influence of the crystallinity on the transport properties of isotactic polypropylene, 2515-2519., s.l. : Polymer, Vol. 41, 2000.

36 R. B.Armstrong, Effects of Polymer Structure on Gas Barrier of EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol) and Considerations for Package Development, s.l. : TAPPI 2002 PLACE Conference Proceedings , 2002.

37 V.Compañ et al, On the crystallinity effect on the gas sorption in semicrystalline linear low density polyethylene (LLDPE), Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics , 1798-1807, Vol. 45, 2007.

38 R. W. G. van Willige et al, Influence of Storage Time and Temperature on Absorption of Flavor Compounds from Solutions by Plastic Packaging Materials, 2023-2031. , s.l. : Journal of Food Science, Vol. 67, 2002b.

39 D. K.Arora et al, Sorption of Flavor Compounds by Low Density Polyethylene Film, 1421-1423, s.l. : Journal of food science, Vol. 56, 1991.

40 F.Johansson, A.Leufven, Food Packaging Polymer Films as Aroma Vapor Barriers at Different Relative Humidities, 1328-1331, s.l. : Journal of Food Science, Vol. 59, 1994.

41 K. S.Kwan et al, Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive. II, 3071-3083, s.l. : Esters. Polymer, Vol. 44, 2003.

42 P.Hernandez-Muñoz et al, Food Aroma Mass Transport in Metallocene Ethylene-Based Copolymers for Packaging Applications, 5238-5243, s.l. : J Agric Food Chem, Vol. 46, 1998.

43 C.G.Soney, T.Sabu, Transport phenomena through polymeric systems, pp 985-1017., s.l. : progression in polymer science, Vol 26, 2001.

44 Z.Zhang et al, Limonene transport and mechanica properties of EVOH and nylon 6,6 films as influenced by RH, 1949-1957, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, Vol. 79, 2001b.

45 K.Ito et al, Correlation Study between Oxygen Permeability and Free Volume of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer through Positronium Lifetime Measurement, 6153-6155, s.l. : Macromolecules, Vol. 34, 2001.

46 S.Aucejo et al, Effect of water presence on the sorption of organic compounds in ethylene-vinyl alcohol copolymers, 711-716, s.l. : Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, 1998.

47 R.M. Felder, and G.S. Huvard, Permeation, Diffusion, and Sorption of Vapors, in Methods of Experimental Physics, 16C, 315-377, Academic Press, New York (1980).

48 M.L. Lomax, Permeability Review, in Rapra Members Report No. 33(1979).

49 V.Stannet, and H.Yasuda, The Measurement of Gas and Vapor Permeation and Diffusion in Polymers, in Testing of Polymers, Interscience Publishers, 393-418 (1965).

50 Y.Kamiya, K.Mizoguchi, Y.Naito, and T.Hirose, Gas Sorption in Poly (vinyl benzoate). J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys, 24, 535-547(1986).

51 Y. Kamiya, T.Hirose, K.Mizoguchi, and Y.Naito, Gravimetric Study of High-Pressure Sorption of Gases in Polymers. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 24, 1525-1539(1986).

52 N.H.Wang, S.Takishima, and H.Matsuoka, Measurement and Correlation of Solubility of a High Pressure Gas in a Polymer by Piezoelectric Quartz Sorption CO_2 + PVAc and CO_2 + PBMA Systems. Int. Chem. Eng., 34, 255-262(1994).

53 K.Miura, K.Otake, S.Kurosawa, T.Sako, T.Sugeta, T.Nakane, M.Sato, T.Tsuji, T.Hiaki, and M.Hongo, Solubility and Adsorption of High Pressure Carbon Dioxide to Poly (styrene). Fluid Phase Equilibria, 144, 181-189(1998).

54 S.Hilic, Mise au point d'une technique couplée, détecteur de fil vibrant et méthode PVT, pour la mesure simultanée du gonflement d'un polymère lors de l'absorption d'un fluide supercritique et de la solubilité du fluide dans le polymère. Thèse, Université de Clermont-Ferrand, France(2000).

55 P.A. Rodgers, Pressure-Volume-Temperature Relationships for Poly(vinylidene fluoride) and Polyamide-11. J. Appl. Polym. Sci., 50, 2075-2083 (1993).

56 Y.Naito, K.Mizoguchi, K.Terada, and Y.Kamiya, The Effect of Pressure on Gas Permeation through Semicrystalline Polymers above the Glass Transition Temperature. J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys., 29, 457-462 (1991).

57 Y.Naito, Y.Kamiya, K.Terade, K.Mizoguchi, and J.S. Wang, Pressure Dependence of Gas Permeability in a Rubbery Polymer. J. Appl. Polym. Sci., 61, 945-950(1996).

58 B. Flaconnèche, Perméabilité aux gaz de polymères semi-cristallins. Thèse, Conservatoire national des arts et métiers, Paris (1995).

59 K.Tokatli, and M.Özilgen, Temperature Effects on Permeation of Modified Atmosphere Gas Mixtures through a Low Density Polyethylene Package Film. Polym.Inter., 30, 109-113(1993)

60 L.M. Costello, and W.J. Koros, Comparison of Pure and Mixed Gas CO2and CH4 Permeability's in Polycarbonate. Ind. Eng. Chem. Res., 32, 2277-2280.

61 S.A.Stern, G.R. Mauze, and H.L. Frisch, Tests of a Free-Volume Model for the Permeation of Gas Mixtures through Polymer Membranes. CO2-C2H4, CO2-C3H8 and

C2H4-C3H8 Mixtures in Polyethylene. J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 21, 1275-1298(1983).

62 **H. HASNAOUI,** «Utilisation des réseaux de neurones dans la prédiction de la perméabilité des polymères aux gaz et aux vapeurs», THESE DE DOCTORAT, Université yahia fares -Médéa- Algérie, *2017.2018.*

63 **Latifa KHAOUANE,** « ETUDE ET MODELISATION DE LA BIOSYNTHESE DES ANTIBIOTIQUES A PARTIR DE DIFFERENTES SOUCHES PRODUCTRICES - CAS DE PLEUROMUTILINE», En vue de l'obtention du titre de Doctorat en Génie des Procédés**,** Université yahia fares -Médéa- Algérie, 16 novembre 2013.

64 I.V.Tetko et al, simple heuristic methods for input Parameters, estimation in neural networks, processing of IEEE international conference on neural networks, Piscataway, USA, pp .386-390, 1994.

65 L. Personnaz, I.Rivals, Réseaux de neurones formels pour la modélisation, la commande et la classification, collection science et technique de l'ingénieur, CNRS Edition, Paris, France, 2003.

66 P.J .Werbos, Generalization of back propagation with application to recurrent gas market model, neural network, vol.1 (NO.4), pp.339-356, 1988.

67 L.Holmstrom, P.Koistien, Using additive noise in back-propagation training IEEE transaction on neural network, vol.3, pp.24-38, 1992.

68 J.F.Jodouin, Les réseaux neuromimétiques, Edition Hermés, Paris, France, 1994.

69 M.M.Nelson, W.T.Ilingworth, A practical guide to neural nets, Addition-Wesley, New-York, USA, 1994.

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

71 G.Dreyfus, J.-M.Martinez, Réseaux de neurones, méthodologie et applications, EYROLLES Édition, 2004.

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

73 G.Dreyfus et al, Réseaux de neurones, Méthodologie et applications, EYROLLES, collection Algorithmes, 2002.

74 M.Parizeau, Le perceptron multicouche et son algorithme de retro propagation des erreurs, thèse, département de génie électrique et de génie informatique université Laval, 2004.

75 Julien.Rude, Développement d'un modèle statique neuronale pour la description fine de la pollution par le dioxyde d'azote : application à la région parisienne, thèse, département de science de l'univers et de l'environnement, université de Paris XII-VAL de Marine, 2008.

76 Matlab the language of technical computing, version 7.4.0.287(2007a).

77 A.Ambaw, Modelling chemical engineering processes using artificial neural networks, Universities de Addis Ababa, Department of chemical engineering,2005.

78 Harry Rodríguez Vallés, A Neural Networks Method to Predict Activity Coefficients for Binary Systems Based on Molecular Functional Group Contribution, industrial engineering university of Puerto Rico Mayaguez Campus, 2006.

79 T. P.Vogl, J. K.Mangis, A. K. Rigler, W. T. Zink, D. L. Alkon, Accelerating the Convergence of the Backpropagation Method, Biological Cybernetics. 59(1988) 257-263.

80 T. Hagan, H.B. Demuth, M.H.Beale, Neural Network Design, PWS Publishing, Boston, MA(1996).

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

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

83 Howard Demuth,Mark Beale, Neural Network Toolbox for Use withMATLAB, 2002.

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