République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Yahia Fares de Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THESE

Présentée par :

KRATBI Fouad

En Vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

MODELISATION DES PHENOMENES DE TRANSPORT A TRAVERS LES MEMBRANES

Soutenu le 14 Décembre 2023, devant le jury composé de :

M^me^. KHAOUANE Latifa	Professeur, Université de Médéa	Présidente
M. RAHALE Sofiane	MCA, Université de Médéa	Examinateur
M. BEZARI Saleh	MRA, UREAR, Ghardaïa	Examinateur
M. AZIZI Ahmed	MCA, UAT Laghouat	Examinateur
M^lle^. AMMI Yamina	MCA, Université de Médéa	Directrice de thèse
M. HANINI Salah	Professeur, Université de Médéa	Co-Directeur de thèse


وقل رب زدني علما

Dédicaces

Aux personnes les plus précieuses, mes chers parents

A mes chers frères, mes sœurs, mes beaux -frères et mes belles-sœurs

Aux chers petits et petites de ma famille ; mes chers nerveux et nièces

À la mémoire de ma sœur
À la mémoire de M. OTHMANINE Ghazi

À toutes la famille ***KRATBI***

À l'ensemble de mes amis et collègues

Fouad

Remerciements et gratitude

En premier lieu, je tiens à remercier **ALLAH** *Tout-Puissant pour toutes ses bénédictions qu'il nous a données et pour m'avoir donné ce moment où je fais ce travail.*

Je tiens à remercier Mademoiselle **AMMI Yamina,** *Maitre de conférences (A) au niveau de l'UYFM, ma directrice de thèse, pour ses aides, ses orientations tout au long de la préparation de ce travail. Aussi, pour son dynamisme qui est indispensable pour concrétiser ce travail ainsi que pour ses éclaircissements pour l'aboutissement et la réussite de notre thèse.*

Je souhaite également à remercier monsieur le Professeur **HANNI Salah,** *pour ses conseils, ses explications, ses idées et ses orientations qui nous permettent d'accomplir nos travaux. Toutes les expressions de remerciements ne peuvent expliquer nos gratitudes.*

Je profite cette occasion pour formuler ma profonde gratitude à Madame **KHAOUANE Latifa,** *Professeur à l'UYFM pour l'opportunité qu'elle m'a offerte et d'avoir eu l'amabilité de me faire l'honneur de présider le jury.*

Je voudrais pareillement adresser mes remerciements et présenter ma profonde reconnaissance envers messieurs : **RAHAL Sofiane, BEZARS Saleh et AZIZI Ahmed,** *les membres de jury pour accepter d'évaluer et d'examiner ce modeste travail.*

Je remercie tous ceux qui m'ont soutenu au fil des années

Fouad

ملخص

نمذجة ظواهر النقل من خلال الأغشية

الهدف من هذا العمل هو استخدام أدوات التعلم لنمذجة ظواهر النقل من خلال الأغشية، وعلى وجه الخصوص، أغشية التناضح الأمامي. مستخدمين لأجل ذلك الشبكات العصبية الاصطناعية، آلات ناقلات الدعم والانحدار الخطي المتعدد للتنبؤ باحتفاظ المواد العضوية بواسطة أغشية التناضح الأمامي.

تم جمع ثلاث قواعد بيانات، وتم تطوير 12 نموذجًا لآلات ناقلات الدعم للتنبؤ بالاحتفاظ بـ المواد العضوية بواسطة أغشية التناضح المباشر. تم إعطاء وتطوير أفضل نموذج لهذه الناقلات من خلال هيكل من 11 مدخلًا حيث وصلت قيمة معامل الارتباط إلى 0.8526 ويبلغ جذر الخطأ التربيعي المتوسط حوالي 15.9551٪ لمرحلة الاختبار.

تم إنشاء أربعة (04) نماذج من الشبكات العصبية الاصطناعية (RNA) باستخدام قاعدة البيانات المثلى، BFGS كخوارزمية تعلم ووظائف نقل مختلفة في الطبقة المخفية ووظيفة واحدة في طبقة الخرج. بالاعتماد على نفس قاعدة البيانات المثالية تم تطوير نموذج الانحدار الخطي المتعدد للتنبؤ بالاحتفاظ بـ المركبات العضوية من قبل أغشية التناضح المباشر.

تُظهر المقارنة بين النماذج قدرة أدوات التعلم على التنبؤ بالاحتفاظ بـ المواد العضوية من ناحية وأن أداء نموذج الشبكات العصبية الاصطناعية أفضل مقارنة بالنماذج الأخرى من ناحية أخرى، حيث أن قيم معامل الارتباط تساوي 0.8723 ,0.8526 و0.7630 بالنسبة ل نموذج الشبكات العصبية (RNA)، الات ناقلا ت الدعم (MVS) والانحدار الخطي المتعدد (RLM)على التوالي. ويقدم متوسط قيم الخطأ التربيعي دقة نموذج الشبكات بالمقارنة مع النماذج الأخرى حيث تكون القيم 6.2630٪ و15.9551٪ و16.3703٪ لنماذج الشبكات العصبية، الات ناقلات الدعم والانحدار الخطي المتعدد تواليا.

تمثل قيم جذر متوسط مربع الخطأ دقة نموذج RNA مقارنة بالنماذج الأخرى حيث تكون القيم 6.2630% و15.9551% و16.3703% لنماذج RNA وMVS وRLM على التوالي.

إضافة إلى النتائج السابقة فإن تطبيق أداة أخرى وهي الشبكات العصبية المجمعة (BRNA) أعطى نتائج جيدة والتي ركزت على فعالية هذه الأداة للتنبؤ باحتفاظ المركبات العضوية بواسطة الأغشية المذكورة مقارنة بالشبكات العصبية الاصطناعية. من خلال قيمة معامل ارتباط التي تساوي 0.9909 متجاوزة قيمة RNA البالغة 0.9400.

كلمات مفتاحية: التناضح المباشر ; المركبات العضوية ;قدرة الاستبقاء ; الشبكة العصبية; الانحدار الخطي المتعدد ; ألات ناقلات الدعم ;الشبكات العصبية المجمعة ; نمذجة.

Summary

Modelling of transport phenomena through membranes

The purpose of this work is based on the use of the learning tools for the modeling of transport phenomena through membranes, and in particular, the Forward Osmosis membranes. For this target, the artificial neural networks (ANN), support vector machines (SVM), and multiple linear regression (MLR) have been used to predict the OM retention during the FO process.

Three databases were collected, 12 SVM models were developed to predict the OM retention by the FO membranes. The structure of the best SVM model developed was given by 11 inputs, where, the correlation coefficient value reached 0.8526 and the root mean square error (RMSE) value was around 15.9551% for the test phase. Four (04) ANN models were created using the optimal database, BFGS as a learning algorithm, and different transfer functions in the hidden layer, only one function in the output layer was used. Using the same optimal data base, an RLM model was developed for the prediction of MO retention by FO.

The comparison between the models shows the aptitude of the learning tools for the prediction of the OM retention by FO, on the first hand, and the performance of the ANN model among all models on the second one. The correlation coefficient values are equal to 0.8723, 0.8526 and 0.7630 for the ANN, SVM, and MLR respectively. The RMSE values present the accuracy of the ANN model compared to the others, where the values are 6.2630%, 15.9551%, and 16.3703% for the ANN, MVS, and MLR models respectively.

Additionally, to these results, the application of another tool, bootstrap aggregated neural networks (BANN) gave good results, which focused on its effectiveness in predicting of the organic compounds retention by the aforementioned membranes compared to ANN, through a correlation coefficient value equal to 0.9909, which exceeded that of ANN which is 0.9400.

Keywords:

Forward osmosis; Organic compounds; Rejection; Neural networks; Multiple Linear Regressions; Support Vectors Machines; Bootstrap Aggregated Neural Networks; Modeling.

Résumé

Modélisation des phénomènes de transport à travers les membranes

L'objectif de ce travail repose sur l'utilisation des outils d'apprentissage pour la modélisation des phénomènes de transport à travers les membranes et en particulier, celles de l'osmose directe. Pour cela, les réseaux de neurones artificiels (RNA), les machines à vecteur de support (MVS) ainsi que la régression linéaire multiple (RLM) ont été exploités pour prédire la rétention des MO lors du processus d'OD.

Pour cette fin, trois bases de données ont été collectées, 12 modèles MVS ont été développés. Le meilleur MVS modèle développé a été donné par une structure de 11 inputs où le coefficient de corrélation (R) a atteint une valeur de 0.8526 et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) est donnée par une valeur d'ordre de 15.9551% pour la phase du test. Quatre (04) modèles de RNA ont été créés en utilisant la BD optimale, BFGS comme algorithme d'apprentissage et différentes fonctions de transfert dans la couche cachée et une seule fonction a été utilisée dans la couche de sortie. En outre, un autre modèle RLM a été développé par la même BD optimale.

La comparaison entre les modèles montre l'aptitude des outils d'apprentissage pour prédire la rétention des MO lors de l'OD d'un côté et la performance du modèle RNA par rapport aux autres modèles d'autre coté. Les valeurs du R sont égales à 0.8723, 0.8526 et 0.7630 pour le RNA, MVS et RLM respectivement. Les valeurs de la REQM présentent la précision du modèle RNA en comparaison avec les autres où les valeurs sont 6.2630%, 15.9551% et 16.3703% pour les modèles de RNA, MVS et RLM respectivement.

En plus des résultats précédents, l'application d'un autre outil, bootstrap réseaux de neurones agrégés (BRNA) a donné de bons résultats, qui portait sur l'efficacité de cet outil pour prédire la rétention des MO par les membranes susmentionnées par rapport aux réseaux neurones artificiels, à travers une valeur de coefficient de corrélation égale à 0.9909, qui dépassait celle du RNA qui est de 0.9400.

Mots-clés :

Osmose Directe ; Composés Organiques ; Rétention ; Réseaux de Neurones ; Régressions Linéaires Multiples ; machines à vecteur de support ; bootstrap réseaux de neurones agrégés ; Modélisation.

Table de matières

Abréviations i
Nomenclature et symboles ii
Liste des tableaux iii
Liste des figures iiii
Introduction générale 1
Références

Chapitre I. Description des procédés membranaires

I.1. Introduction 7
I.2. Historique 7
I.3. Généralités 7
I.3.1. Définition de la membrane 8
I.3.2. Principe de fonctionnement 8
I.3.3. Structure des membranes 10
I.3.3.1. Membranes isotropes (symétriques) 10
I.3.3.2. Membranes anisotropes (asymétriques) 11
I.3.4. Configuration structurelle des membranes 13
I.4. Synthèse des membranes 16
I.4.1. Technique d'inversion de phase 16
I.4.2. Technique de polymérisation interfaciale 17
I.4.3. Technique de stretching (étirement) 18
I.4.4. Technique de gravure 19
I.4.5. Technique de l'électrofilage 19
I.5. Différents procédés de séparation membranaire 20
I.5.1. Procédé à gradient électrique 21
I.5.2. Procédé à gradient de concentration 22
I.5.3. Procédé à gradient de température 23
I.5.4. Procédé à gradient de pression 23
I.5.5. Procédé à gradient électrique 23
I.6. Mécanisme de transfert à travers les membranes 24
I.6.1. Modèles de la thermodynamique irréversible 24
I.6.2. Modèles de solubilisation-diffusion 26
I.6.3. Modèles de pores 30
I.6.4. Modèles prises en compte la charge de soluté et de la membrane 32
I.6.5. Modèles de polarisation de la concentration 33
I.6.5. Modèles de colmatage 34
I.7. Performance d'une membrane 39
I.7.1. Sélectivité 36
I.7.2. Perméabilité 36
I.7.3. Conversion 36
I.7.4. Résistivité 37
I.7.4. Durée de vie 38
I.8. Interaction membrane-soluté 38
I.8.1. Encombrement stériques (effet du tamisage) 38
I.8.1.1. Etat physique de la membrane 38

I.8.1.2. Taille moléculaire 41
I.8.2. Répulsions électrostatiques (effet de charge) 43
I.8.2.1. Charge du soluté 43
I.8.2.2. Charge de la surface 44
I.8.3. Interaction hydrophobes/adsorption 45
I.8.3.1. Hydrophobicité de la membrane 45
I.8.3.2. Hydrophobicité des solutés 46
I.9. Influences des paramètres opératoires 47
I.9.1. Pression 47
I.9.2. Température 48
I.9.3. Nature du milieu (pH) 48
I.9.4. Débit d'alimentation 48
I.9.5. Concentration dans l'alimentation 49
I.9.6. Taux de conversion 49
I.10. Procédés particuliers 49
I.10.1. Osmose Inverse et Nanofiltration 50
I.10.1.1. Définition et principe de fonctionnement 50
I.10.1.2. Applications des procédés d'OI et NF 51
I.10.1.3. Privilèges et obstacles des procédés d'OI et NF 53
I.10.2. Osmose Directe 54
I.10.2.1. Définitions et principes de fonctionnement 54
I.10.2.2. Facteurs important pour l'OD 56
I.10.2.3. Application de l'osmose directe 58
I.10.2.4. Avantages et inconvénients de l'osmose directe 58
I.11. Conclusion 59
Références

Chapitre II. Revue critique sur la modélisation des phénomènes de transfert à travers les membranes

II.1. Introduction 67
II.2. Méthodes d'apprentissage statistique 68
II.2.1. Machines à vecteur de support (MVS) 68
II.2.2. Régression linéaire multiple (RLM) 69
II.2.3. Réseaux de neurones artificiels (RNA) 69
II.2.3.1. Notion du neurone biologique 69
II.2.3.2. Notion du neurone formel 70
II.2.3.3. Structure d'un réseau de neurones 71
II.2.3.4.Percpetron multicouches 71
II.3. Revue des travaux critiques 73
II.3.1. Nombre de Travaux sur les membranes 73
II.3.2. Nombre de Travaux sur la rétention des MO lors d'OI/NF 73
II.3.3. Nombre de Travaux sur l'Osmose Directe 74
II.4. Revue de travaux de la modélisation des procédés d'osmose inverse, de nanofiltration et d'osmose directe 76
II.4.1. Travaux de modélisation relatifs à la rétention des MO par OI/NF 76
II.4.2. Travaux de modélisation de la performance de l'osmose directe 82
II.5. Conclusion 85
Références

Chapitre III. Machines à vecteurs de support pour évaluer l'impact des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des molécules organiques

III.1. Introduction 89
III.2. Matériels et méthodes 91
III.2.1. Machine à vecteurs de support 91
III.2.2. Procédure de modélisation 92
III.2.2.1. Collection de la base de données, prétraitement et analyse statistique 93
III.2.2.2. Développement des modèles MVS 95
III.3. Résultats et discussion 96
III.3.1. Développement des modèles MVS 96
III.3.2. Développement des modèles RNA et RLM 102
III.3.2.1. Réseaux de neurones artificiels 102
III.3.2.1.1. Analyse de sensibilité 106
III.3.2.2. Régression linéaire multiples 107
III.3.3. Comparaison entres les modèles obtenus MVS, RNA et RLM 103
III.4. Conclusion 112
Références

Chapitre IV. Modélisation de la rétention des molécules organiques à l'aide des Bootstrap réseaux de neurones agrégés pour l'évaluation des performances du processus d'osmose directe

IV.1. Introduction 116
IV.2. Matériels et méthodes 116
IV.2.1. Bootstrap Réseaux Neuronaux Agrégés (BRNA) 116
IV.2.2. Procédure de modélisation 118
IV.2.2.1. Collection, prétraitement et analyse statéstique de la base de données 120
IV.2.2.2. Développement du modèles QSPR-RNS 121
IV.2.2.3. Domaine d'applicabilité 122
IV.2.2.4. Développement des modèles QSPR-RNI et QSPR-BRNA 122
IV.3. Résultats et discussion 123
IV.3.1. Performance des modèles QSPR-RNS 123
IV.3.2. Domaine d'applicabilité 124
IV.3.3. Création des modèles QSPR-RNI et QSPR-BRNA 125
IV.3.3.1. Performance et comparaison entre les QSPR-BRNA 125
IV.3.3.2. Performance et comparaison entre les QSPR-RNI 128
IV.3.4. Performance et comparaison entre tous les modèles 133
IV.3.4.1. Comparaison entre RNS, RNI_{14} et BRNA 133
IV.3.5. Comparaison avec d'autre travaux 138
IV.4. Conclusion 139
Références
Conclusion générale et perspectives 143

Annexes

Annexe A 147
Annexe B 150
Annexe C 156

Abréviations

Symbole	Signification
PET	Polyéthylène naphtalène
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène
FVR	Facteur de réduction volumique
BD	Base de données
MW	Poids Moléculaire
BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
DS	Déviation standard (Ecart-type)
FFNN	Feed Forward Neural Network
HB	Hydrophobe
HL	Hydrophile
IR	Importance relative
LM	Levenberg- Marquardt
MF	Microfiltration
MO	Molécule organique
NF	Nanofiltration
OI	Osmose Inverse
OD	Osmose Directe
PMC	Perceptron Multi-Couches
QSAR	Quantitatives Structure-Activity Relationship
QSPR	Quantitative Structure-Proprety Relationship
FBR	Fonction Base Radial
MVS	Machine à vecteur de support
RLM	Régression Linéaire Multiple
RN	Réseaux de Neurones
RNA	Réseaux de Neurones Artificiels
RNM	Réseaux de Neurones multiples
RNS	Réseaux de Neurones Simple
TFC	Thin-Film Composite
PCI	Polarisation de concentration Interne
UF	Ultrafiltration
EAM	Erreur absolue moyenne
VET	Vitesse d'Ecoulement Transversale
EAM	Erreur Absolue moyenne
REQM	Racine de l'Erreur quadratique moyenne
EPM	Erreur prédictive du Modèle
ETP	Erreur type de prédiction
BRNA	Bootstrap Réseaux de Neurones Agrégés
RNI	Réseaux de Neurones Individuels
PCI	Polarisation de la concentration interne
SD	Solubilisation – Diffusion

Nomenclateurs et symboles

Lecture	Désignation	Unité
J_V	Le flux d'eau	$m^3/(m^2.s)$ ou $L.m^{-2}.s^{-1}$
Q_P	Début du perméat	m^3/s
Q_A	Début d'alimentation	m^3/s
A_M	Surface de la membrane	
R_i	Rétention de l'	(%)
$C_{P,i}$	Concentration du soluté *i* dans le perméat	mg/l
$C_{A,i}$	Concentration du soluté i dans l'alimentation	mg/l
J_p	Densité du flux de perméat	$l.m^{-2}.s^{-1}$
J_s	Densité du flux de soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
C_{m-moy}	Moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$
A	Perméabilité de la membrane	
P_p	Coefficient du passage du solvant	$m^2.s^{-1}.Pa^{1-}$
P_s	Coefficient du passage du soluté	$m^2.s^{-1}$
T_r	Taux de rétention	(%)
F_{sk}	Coefficient de Spiegler et Kedem	
C_f	Concentration dans l'alimentation	mg/l
C_p	Concentration dans la production	mg/l
J_i	Densité du flux du constituant i	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
L_i	Coefficient de proportionnalité	$mol.m.J^{-1}$
T	Température	°K
γ_i	Coefficient d'activité	
c_i	Fraction molaire du constituant "i"	
$V_{m,i}$	Volume molaire	$cm^3/mole$
D_i	Coefficient de diffusion de du "i" dans la membrane	$m^2.s^{-1}$
R_m	Résistance hydraulique	m^{-1}
R_s	Résistance supplémentaire	m^{-1}
d_e	Diamètre effectif	g/mol
P_m et MW	Poids moléculaire	g/mol
S_{max}	Surface maximale	nm²
S_{min}	Surface minimale	nm²
$\overline{V}$	Volume molaire de l'eau	$m^3.mol^{-1}$
R	Constante des gaz parfait	
Depth	Profondeur moléculaire	nm
Eq width	Largeur équivalente moléculaire	nm
Length	Longeur moléculaire	nm

LogD	Logarithme du coefficient de distribution	
$Logk_{ow}$, LogP	Logarithme du coefficent du partage Ocatnol-eau	(-)
Ptm	Pression transmembranire	(Pa)
SR	Rejet de Sel	(-)
Width	Largeur moléculaire	nm
y	Taux de récupération (de conversion)	(%)
ζ	Potentiel zêta	Mv
k	Résistivité du soluté pour la diffusion	

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
ω	Coefficient phénoménologique de réflexion de Stervman	
σ	Coefficient phénoménologique de de la péremption	
ΔΠ	Différence de pression osmotique entre les deux côtés de la membrane	(Pa)
α	Pente	
β	Interception (Ordonnée à l'origine de la droite du meilleur ajustement linéaire)	
Π	La pression osmotique	(Pa)
$\Im$	Constante de Faraday	$C.mol^{-1}$
Ψ	Potentiel	(V)
z	Charge du soluté	
ɣ	Facteur de la polarisation de la concentration	
ρ	Masse volumique du fluide	Kg/m^3
μ	Viscosité du fluide	Pa.s
U_i	Vitesse linéaire	m/s

Exposants

Lecture	Désignation
cal	Calculée
exp	Expérimentale
H	Cachée (Hidden)
CC	Couche cachée
I	Entrée (Input)
CE	Couche d'entrée
O	Sortie (Output)
CS	Couche de Sortie

Indices

Lecture	**Désignation**
i	La composante i d'un vecteur
i. exp	Élément i d'un vecteur de variables expérimentales
i, cal	Élément i d'un vecteur de variable calculées
j	Element j d'un vecteur
max	Maximum
Min	Minimum
N, M	Nombre variables

Liste de tableaux

Chapitre I. Description des procédés membranaires

Tableau I.1.	Comparaison entre les membranes organiques	12
Tableau I.2.	Comparaison entre les différents modules membranaires.	17
Tableau I.3.	Etat récapitulatif des applications de l'OI et NF.	52
Tableau I.4.	Avantages et inconvénients des procédés OI et NF	53
Tableau I.5.	Valeurs des pressions osmotiques pour différentes concentrations de la solution de soutirage	57

Chapitre II. Revue critique sur la modélisation des phénomènes de transport à travers les membranes

Tableau II.1.	Etat récapitulatif des travaux de modélisation de la rétention des MO par l'OI et NF.	81

Chapitre III. Machines à vecteurs de support pour évaluer l'impact des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des molécules organiques

Tableau III.1.	Composition de chaque base de données.	95
Tableau III.2.	Résultats de première base de données	97
Tableau III.3.	Résultats de la seconde base de données	98
Tableau III.4.	Résultats de la troisième base de données	99
Tableau III.5.	Structure du modèle optimal.	100
Tableau III.6.	Résultats obtenus par RNA	103
Tableau III.7.	Résultats du modèle RLM.	108
Tableau III.8.	Comparaison statistique entre les modèles.	111

Chapitre IV. Modélisation de la rétention des molécules organiques à l'aide des Bootstrap réseaux de neurones agrégés pour l'évaluation des performances du processus d'osmose directe

Tableau IV.1.	Analyse statistique de la BD	121
Tableau IV.2.	Effet de la fraction de la BD sur la performance des modèles QSPR-RNS	124
Tableau IV.3.	Valeur de "R" et "EQM" des phases de test et validation pour les modèles QSPR-BRNA	126
Tableau IV.4.	Structures de 20 modèles RNI développés	129
Tableau IV.5.	Comparaison entre les différents travaux sur modèles (BRNA)	139

Annexes

Tableau B.1.	Noms et les propriétés des MO	150
Tableau B.2.	L'analyse statistique des variables.	154
Tableau B.3.	Valeurs des connections de poids	155
Tableau C.1.	Matrice de corrélation de la BD	156
Tableau C.2.	Valeurs des erreurs du 20 RNI	157

Liste de figures

Chapitre I. Description des procédés membranaires

Figure I.1.	Principe de la sélectivité membranaire	8
Figure I.2.	Modes de la séparation membranaire	9
Figure I.3.	Différentes structures des membranes	11
Figure I.4.	Module Plan	14
Figure I.5.	Module tubulaire	14
Figure I.6.	Module spirale	15
Figure I.7.	Module à fibres creuses	16
Figure I.8.	Schéma du principe de l'électrofiltrage	20
Figure I.9.	Schéma du principe de l'électrodialyse	21
Figure I.10.	Principe de l'électrodyalyse à membrane bipolaire	22
Figure I.11.	Principe de l'électrolyse à membrane	22
Figure I.12.	Schéma du principe de l'électro désionisation	23
Figure I.13.	Classification des procédés membranaires	24
Figure I.14.	Phénomène de polarisation de la concentration	34
Figure I.15.	Détermination du Seuil de coupure pour une membrane	40
Figure I.16.	Paramètres géométriques	43
Figure I.17.	La méthode de la goutte déposée	46
Figure I.18.	Principe des phénomènes d'osmose (directe et inverse)	50
Figure I.19.	Relation entre l'Osmose Directe et Inverse	55
Figure I.20.	Polarisation de concentration Interne (PCI)	55

Chapitre II. Revue critique sur la modélisation des phénomènes de transport à travers les membranes

Figure II.1.	Neurone biologique	70
Figure II.2.	Principe de fonctionnement d'un neurone formel	70
Figure II.3.	Structure d'un réseau de neurones non bouclé.	72
Figure II.4.	Nombre de publications sur les membranes	73
Figure II.5.	Nombre de publication relatives à la rétention des MO par : (**a**) osmose inverse et (**b**) nanofiltration	74
Figure II.6.	Nombre de publication sur le procédé d'osmose directe	75
Figure II.7.	Nombre de publication relatives à la rétention des MO par l'osmose directe	76
Figure II.8.	Nombre de publication sur la modélisation de l'osmose directe	76
Figure II.9.	Comparaison des publications traitant la performance entre l'OD et l'OI.	85

Chapitre III. Machines à vecteurs de support pour évaluer l'impact des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des molécules organiques

Figure III.1.	Démarches à suivre pour la modélisation de la rétention des MO par l'OD	93
Figure III.2.	Schéma de la régression linéaire entre les valeurs de la rétention expérimentales et prédites : (**a**) phase d'apprentissage, (**b**) phase du test et (**c**) phase totale.	102
Figure III.3.	Schéma de la régression linéaire entre les valeurs de la rétention des MO expérimentales et prédites : (**a**) phase d'apprentissage, (**b**) phase du test et (**c**) phase totale.	105
Figure III.4.	Analyse de sensibilité pour le modèle RNA	107
Figure III.5.	Schéma de la régression linéaire entre les valeurs expérimentales et calculées : (**a**) phase d'apprentissage, (**b**) phase du test et (**c**) phase totale.	110
Figure III.6.	Comparaison statistique entre les modèles obtenus.	112

Chapitre IV. Modélisation de la rétention des molécules organiques à l'aide des Bootstrap réseaux de neurones agrégés pour l'évaluation des performances du processus d'osmose directe

Figure IV.1.	Principe de Bootstrap réseaux de neurones agrégés **(BRNA).**	118
Figure IV.2.	Etapes de la modélisation de la rétention des MO par l'OD.	119
Figue IV.3.	Domaine d'applicabilité par la méthode de "William's plot" pour la phase totale	125
Figure IV.4.	Paramètres de la performance des modèles QSPR-BRNA pour la phase du test.	127
Figure IV.5.	Paramètres de la performance des modèles QSPR-BRNA pour la phase de validation.	127
Figure IV.6.	Histogramme de "R" pour les vingt (20) RNI.	130
Figure IV.7.	Histogramme d'"EAM" pour les vingt (20) RNI.	130
Figure IV.8.	Histogramme d'"EQM" pour les vingt (20) RNI	131
Figure IV.9.	Histogramme d'"EMP" pour les vingt (20) RNI	132
Figure IV.10.	Histogramme d'"ETP" pour les vingt (20) RNI.	132
Figure IV.11.	Schéma de la régression linéaire : **(a), (b) et (c)** pour les phases de test **(d), (e) (f)** pour les phases de validation des modèles RNS, BRNA et RNI respectivement.	136
Figure IV.12.	Comparaison entre les modèles pour la phase du test.	137
Figure IV.13.	Comparaison entre les modèles pour la phase de validation	138

Annexe A

Figure 1.	L'interface du logiciel GetData.	147
Figure 2.	L'interface du site Chemspider.	147
Figure 3.	Interface des logiciels : (a) Chemboi Draw, (b) Chem bio 3D et (c) Hyper chem.	147
Figure 4.	Interface du logiciel STATISTICA.	149
Figure 5.	Interface du logiciel MATLAB 2020.	149

Introduction générale

Introduction

Le monde connaît depuis peu un développement rapide à tous les niveaux, humain, économique et industriel, entraînant une augmentation significative de la demande en eau et en énergie, nous imposant de préserver les ressources conventionnelles existantes ou d'en trouver des alternatives (Zhao et al. 2012). La pollution, la sécheresse actuelle, la désertification, l'exploitation des aquifères et les fluctuations climatiques sont les causes profondes de la rareté d'un élément indispensable pour la vie et en même temps ont réduit le niveau des ressources en eau existantes (Lutchmiah et al. 2014). Une autre source possible de l'eau est la revalorisation des eaux usées en utilisant les techniques de séparation membranaire tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) (Lutchmiah et al. 2014, Elimech et al. 2010).

Les procédés membranaires ont attiré l'attention des entreprises industrielles et des chercheurs académiques depuis longtemps afin de développer les techniques de leurs synthèses en produisant des membranes de bon rendement avec une bonne durabilité et à un prix de revient minimum (Lutchmiah et al. 2014)

Sous l'action de la force exercée on distingue plusieurs catégories des procédés membranaires, les procédés à gradient thermique, électrique, chimique, et de pneumatique (pression). L'osmose inverse (OI), nanofiltration (NF), microfiltration (MF) et ultrafiltration sont les quatre techniques qui utilisent la pression comme une force motrice pour retenir des espèces de différentes dimensions (Bouranene 2008). L'OI et NF sont plus en plus étudiés à cause de leurs aptitudes de traiter divers effluents et de retenir les petites molécules organique et inorganique (Ammi 2015).

Durant la dernière décennie, une nouvelle approche basée sur le contraste en pression osmotique entre deux solutions isolées par une membrane, appelée, l'osmose directe (OD) a été étudiée à la fois dans la recherche académique et le développement industriel comme un procédé alternatif pour les procédés conventionnels et en particulier l'osmose inverse (Cath et al. 2006 ; Zhao et al. 2012 ; Shaffer et al. 2015).

L'osmose directe est l'une des techniques appliquées dans plusieurs domaines : l'eau, l'énergie et les sciences de la vie avec différentes applications de l'eau de mer/saumâtre, le dessalement, le traitement des eaux usées, la production d'électricité et la transformation des aliments, l'OD peut également être utilisé pour contrôler la libération de médicaments et la déshydratation des produits pharmaceutiques (Shaffer et al. 2015 ; Zhao et al. 2012).

Il se caractérise par de nombreux avantages tels que la faible consommation de l'énergie, sa faible tendance à l'encrassement, l'élimination facile de l'encrassement et une récupération d'eau plus élevée par rapport aux autres processus comme l'OI, NF et UF (Chang et al. 2012, 2015 ; Zhao et al. 2011).

Les procédés de séparation membranaire sont connus par la complexité de leurs modèles de transfert en raison des combinaisons entre les propriétés du soluté, du solvant et de la membrane utilisée, en effet, nombreux modèles de transfert ont été créés au fil des années (solubilisation-diffusion, modèles de pores,…), mais ils n'arrivent pas à décrire ou à expliquer correctement ces procédés et en particuliers en cas du transfert des molécules organiques où des ajustements importants doivent être effectués (Bowen et al. 2000 ; Shetty et al. 2003). De plus, les travaux effectués ne font pas les liaisons entre les mécanismes de transfert et les performances des procédés.

Pour faire face aux problèmes suscités, plusieurs études ont été effectuées afin de modéliser ces systèmes en optimisant les paramètres d'exploitation des différents procédés et par conséquent, une meilleure évaluation sans aucune intervention, aussi, cette approche peut valider les hypothèses mathématiques proposées.

Depuis l'apparition des outils informatique développés, des nouvelles méthodes et des approches ont été exploitées, notamment, les réseaux de neurones artificiels (RNA), les machines à vecteur de support (MVS) et la régression linéaire multiple (RLM) pour permettre d'expliquer correctement les différents phénomènes existants. Ces outils ont montré leurs efficacités et fiabilités par apport aux modèles classiques durant leurs utilisations (Ammi 2016 ; Bouamar et Ladjal 2007).

Au profit des procédés membranaires, une divergence remarquable a été constatée pour l'utilisation de ces outils pour décrire les différents procédés. A l'heure actuelle, pour l'OI et NF, les RNA et RLM ont été exploités avec succès en multiple travaux (Ammi et al. 2015, 2018, 2020 et 2021 ; Khaouane et al.2016 ; Libotean et al. 2008 ; Shahmansouri et al. 2013 ; Sadmani et al. 2014a et 2014b ; Yangali-Quintanilla et al. 2008, 2009b et 2010b). Par contre, un nombre limite pour les études de la modélisation de l'osmose directe par ces techniques (François et al. 2014, Pardeshi et al. 2016, Jassir Jawad et al. 2020, Ibrar et al. 2021, Reddy et al. 2022, Seong-Nam Nam et al. 2023, Ibrar et al. 2023) où l'objet de l'ensemble de ces études est de modéliser les conditions optimales. En plus de ce qui a été mentionné précédemment, de nombreux chercheurs (Khaouane et al. 2016 ; Ammi et al. 2018, 2021 ; Sharma et al. 2009 ; Zhang et al. 2006 ; Mohammad et al. 2020) ont mené des études sur l'efficacité des RNA, où, ils ont introduit un

nouvel outil qui est le Bootstrap Réseaux de Neurones Agrégés (BRNA). Ammi et al. 2018, 2021 ; Khaouane et al. 2017, ont utilisé le BRNA pour modéliser les procédés d'OI et NF afin de prédire la rétention des MO et ils ont montré son efficacité pour la prédiction.

Le présent travail consiste à la mise en œuvre des outils d'apprentissage sur les phénomènes de transport à travers les membranes, notamment, l'application des MVS, RNA, RLM et le BRNA afin de modéliser la rétention des MO par les membranes d'OD.

Nous développons notre thèse sur un plan constitué de quatre (04) chapitres :

- Le premier chapitre est une généralité sur les procédés membranaires, il est consacré à la description des membranes, leurs synthèses, les différents modules, ensuite, on entamera les interactions existées, les modèles de transferts, les différents procédés membranaires. Dans cette partie, il est question également de présenter une étude particulière de l'OI et NF ainsi que l'OD, où on donnera les applications, les privilèges et les inconvénients de chaque procédé.
- Le deuxième chapitre est destiné à la revue critique relative aux procédés d'OI et l'OD, il s'intéresse donc sur l'application des outils d'apprentissage (RNA, MVS ou RLM) pour la modélisation de la rétention des MO, de la performance lors d'OI, de NF et d'OD directe.
- Le troisième chapitre est dédié, quant à lui, à la présentation du travail fourni, il comprendra plusieurs volets : le premier volet concerne l'explication de la démarche suivie pour accomplir cette contribution, suivi par un traitement des bases de données collectées et une explication des outils abordés au cours de ce travail. Ici, l'accent est mis sur les MVS, RNA et RLM.

  Par la suite, la discussion des résultats obtenus sera divisée, quant à elle, en deux étapes, la première comporte le développement des modèles MVS pour la rétention des MO par les membranes d'OD en exploitant les trois (03) bases de données collectées. Ensuite, une comparaison entre les modèles créés pour conclure le modèle optimal.

  La base de données qui a donné ce modèle sera destinée pour accomplir la modélisation avec les autres outils. Cette étape sera structurée en deux parties, la première partie traitera l'utilisation de RNA pour étudier l'OD par la modélisant de la rétention des MO, en changeant les fonctions de transfert utilisées, ensuite l'extraction du meilleur modèle RNA.

Dans la deuxième partie, le modèle RLM sera développé, en étudiant l'impact des variables d'entrée sur la rétention des molécules organiques par l'OD.

À la fin de cette étape, on entamera l'étude comparative entre les trois modèles obtenus (MVS, RNA et RLM) du point de vue de leurs performances et leurs précisions en exploitant les coefficients de corrélation et quelques erreurs statiques.

- Le quatrième chapitre est dédié à la présentation de l'application du BRNA pour prédire la rétention de MO par l'OD, il contiendra quatre (04) étapes. La première étape sera une analyse statistique de la BD collectée, la deuxième étape est une application du réseau de neurones simple (RNA), où on étudiera l'impact de fractionnement de la BD, de l'algorithme d'apprentissage, des fonctions d'activation ainsi que le nombre de neurones dans la couche cachée, à la fin de cette étape, une structure optimale du RNA sera aperçue. La troisième étape repose sur la création des nouvelles bases de données, le développement de nouveaux réseaux de neurones individuels et l'obtention du BRNA le plus performant. La dernière étape sera la comparaison entre les différents modèles développés dans cette contribution, il s'agit de RNA, BRNA et RNI.

Enfin, les conclusions extraites du travail fourni ainsi que les sujets qui peuvent être envisagés dans les prochaines études sont énoncées à la fin de cette thèse.

Références

Ammi Y. (2016). "Modélisation de phénomènes de transport lors de l'Osmose Inverse". Thèse de doctorat. Université de Médéa. Médéa. Algérie

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2021). "Stacked neural networks for predicting the membranes performance by treating the pharmaceutical active compounds. Neural Computing and Applications" 33 (19) 12429-12444, doi:https://doi.org/10.1007/s00521-021-05876-0

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2020). "A comparison of "neural networks and multiple linear regressions"models to describe the rejection of micropollutants by membranes". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske 69 (3-4) 111-127.

Ammi Y., Khaouane L., et Hanini S. (2018). "A model based on bootstrapped neural networks for modeling the removal of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes". Arabian Journal for Science and Engineering 43 (11) 6271-6284. Doi:https://doi.org/10.1007/s13369-018-3484-8.

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2021)."An artificial intelligence approach for modeling the rejection of anti-inflammatory drugs by nanofiltration and reverse osmosis membranes using kernel support vector machine and Neural Networks". Comptes Rendus. Chimie 24 (2) 243-254.

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2015). "Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks ". Korean J. Chem. Eng., 32(11), 2300-2310.

Bouamar M. et Ladjal M. (2007). "Système multicapteur utilisant les réseaux de neurones artificiels pour la surveillance des eaux potables". 4th International Conference : Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications March. Tunisia : 25-29.

Bouranene, S. (2008). "Etude de la rétention de soluté neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration". Thèse de doctorat". Université de Franche-Comté. École Doctorale Louis Pasteur. Besançon. France.

Cath T Y, Childress A E, Elimelech M. (2006). "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". Journal of membrane science,. 281(1-2): p. 70-87.

François Z. et Lind Z (2014). "Using modelling approach to validate a bench scale forward osmosis pre-treatment process for desalination". Journal of desalination, 350, 1-13.

Ibrar I., Yadav S., Altaee A., Braytee A., Samal, A. K., Javaid, S. M. et Hawari, A. H. (2023). "A machine learning approach for prediction of reverse solute flux in forward osmosis". Journal of Water Process Engineering, 54, 103956.

Ibrar I. Yadav S. Braytee A. Altaee A., HosseinZadeh A., Samal A. K. et Fantozzi, F. (2022). "Evaluation of machine learning algorithms to predict internal concentration polarization in forward osmosis". Journal of Membrane Science, 646, 120257.

Jawad J., Hawari A. H. et Zaidi S. (2020). "Modeling of forward osmosis process using artificial neural networks (ANN) to predict the permeate flux". Desalination, 484 114427.

Khaouane L., Ammi Y. et Hanini S., (2016). "Modeling the retention of Organic compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes using Bootstrap Aggregated Neural Networks "Journal Chemical Engineering.

Libotean D., Giralt J., Rallo R., Cohen Y., Giralta F., Ridgway H. F., Rodriguez G. et Phipps D., (2008). "Organic compounds passage through RO". Journal of Membrane Science. **313** (1-2): 23–43.

Lutchmiah K, Verliefde ARD., Roest K, Rietveld LC, Cornelissen ER. (2014) "Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review. Waterresearch,.58: p.179197.

Mi B, Elimelech M. (2010) "Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents. Journal of membrane science, 348(1-2) : p. 337-345.

Mohammad A.T., Al-Obaid M.A.I, Hameed E.M., Basheer B.N. et Mujtaba I.M. (2020). "Modelling the chlorophenol removal from wastewater via reverse osmosis process using a multilayer artificial neural network with genetic algorithm". Journal of Water Process Engineering.. 33, 100993. DOI.org/10.1016/j.jwpe.2019.100993

Nam S. N., Yea Y., Park S., Park C., Heo J., Jang, M. et Yoon, Y. (2023). "Modeling sulfamethoxazole removal by pump-less in-series forward osmosis–ultrafiltration hybrid processes using artificial neural network, adaptive neuro-fuzzy inference system, and support vector machine". Chemical Engineering Journal, 145821.

Pardeshi P.M., Mungray A. A. et Mungray A. K. (2016). "Determination of optimum conditions in forward osmosis using a combined Taguchi–neural approach". Chemical Engineering Research and Design 109 215-225, Doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.030.

Reddy B. S., Maurya A. K., Narayana P. L., Kori S. A., Sung H., Reddy M. R. et Reddy, N. S. (2022). "Modeling the relationship between forward osmosis process parameters and permeate flux". Separation and Purification Technology, 300, 121830.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R. C. et Bagley M. D. (2014a). "Impact of natural water colloids and cations on the rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltaration". Journal of Membrane Science. **450:** 272-281.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R.C. et Bagley M. D. (2014b)."Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water". Separation and Purification Technology. **122**: 462–471.

Shaffer D L, Werber JR, Jaramillo H, Lin S, Elimelech M. (2015) "Forward osmosis: where are we now ? Desalination .356:p.271-284.

Shahmansouri A. et Christopher B. (2013). "Application of quantitative structure property relationships (QSPRs) to predict the rejection of organic solutes by nanofiltration". Separation and Purification Technology. **118**: 27–638.

Sharma S.K. and Tiwari K.N. (2009). Bootstrap based artificial neural network (BANN) analysis for hierarchical prediction of monthly runoff in Upper Damodar Valley Catchment. Journal of hydrology. 374 (3-4), 209-222. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2009.06.003

Yangali Quintanilla V. (2010a). "Rejection of emerging organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes effects of fouling, modelling and water reuse". Thèse de doctorat. Université de Delft de technologie. Delft. Netherlands.

Yangali-Quintanilla V., Kim T. U., Kennedy M. et Amy G. (2008). "Modeling of RO/NF membrane rejection of PhACs and organic compounds: a statistical analysis". Drinking Water Engineering and Science. **1** (1): 7–15.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2010b). "A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes". Water Research. **44** (2): 373 – 384.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2009a). "Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes". Water Research. **43** (9): 2349 – 2362.

Yangali-Quintanilla V., Verliefde A., Kime T. U., Sadmani A., Kennedy M. et Amy G. (2009b). "Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes". Journal of Memebrane Science. **342** (1-2): 251-262.

Zhang J., Jin Q. et Xu Y. (2006). "Inferential estimation of polymer melt index using sequentially trained bootstrap aggregated neural networks". Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 29(4), 442-448.

Zhao S, Zou L, Tang CY, Mulcahy D. 2012 "Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. Journal of membrane science, 396: p. 1-21

Chapitre I

Description des procédés membranaires

I.1. Introduction

Les procédés membranaires attirent plus en plus l'attention dans différents domaines, tels que : le traitement des eaux et des effluents, le dessalement de l'eau de mer, etc.

Ils reposent essentiellement sur la différence de force motrice (pression, température, potentiel chimique, électricité, etc.) entre l'amont et l'aval d'une membrane, ce qui permet de faire passer une matière appelée ''perméat'' par apports aux autres qui sont appelées ''retentas'' ou ''concentras''. Cette séparation est due aux différentes caractéristiques des matières telles que leur taille, leur charge électrique, etc.

Le développement des membranes (matériaux et techniques de fabrication) a donnée des membranes de bonne qualité en termes de rentabilité, de résistance, de durée de vie et de coût. Ces paramètres ont eu un impact positif sur la demande des procédés membranaires en tant qu'alternatifs aux autres procédés de séparation telles que la distillation.

Ce chapitre est destiné à l'étude des procédés membranaires sous différents aspects, notamment, historique, généralités, propriétés, interactions existantes, synthèse des membranes et types de procédés membranaires.

I.2. Historique

Au milieu du 18ème siècle, l'aperçue du phénomène d'osmose par Nollet a marqué le point de départ des études sur la séparation membranaire. Nollet a observé le passage préférentiel de l'éthanol à travers la vessie de porc lorsque celle-ci est exposée d'un côté à un mélange eau-éthanol et de l'autre côté à de l'eau pure (Ahoulé. 2016 ; Strathmann et al. 2011).

Durant les années 1960, les membranes n'étaient pas largement reconnues comme une solution performante pour tous les domaines. Cependant, au cours des années 1970 et 1980, le développement technologique des membranaires a donné l'essor à leur utilisation dans de multiples domaines.

Aujourd'hui, les procédés membranaires occupent une place importante, notamment dans le traitement des eaux et des effluents industriels (Ahoulé 2016 ; Ammi 2015 ; Strathmann et al. 2011 ; Muralidhara, 2010).

Au cours des 20 dernières années, le groupe "technologie prometteuses" a inclus certaines applications à l'instar du procédé de pervaporation, en raison des limites des

membranes ou des inconvénients des systèmes qui ne sont pas encore traités (Muralidhara, 2010).

À l'échelle commerciale, les membranes d'osmose inverse, d'hémodialyse et d'hémofiltration sont actuellement les plus couramment utilisées (Ahoulé 2016 ; Ammi 2016).

Les chercheurs ont étudié le mécanisme de l'osmose à travers les matériaux naturels, et à partir des années 1960, une attention particulière a été accordée à l'osmose à travers les matériaux synthétiques.

Suite aux progrès de la science des membranes au cours des dernières décennies, en particulier pour les applications d'osmose inverse, l'intérêt pour les applications d'osmose a été stimulé. L'osmose directe, comme on l'appelle actuellement, présente de nouvelles applications dans divers domaines (Cath et al. 2006).

I.3. Généralités

I.3.1 Définition

La barrière qui est constituée d'une couche mince permettant d'arrêter ou faire passer sélectivement les substances d'un mélange sous l'effet du gradient d'une force motrice est dite membrane. Elle est semi-sélective lorsqu'elle permet le transfert de certaines matières par apports aux autres entre deux milieux qu'elle sépare (Metaiche, 2006 ; Ammi, 2015), figure I.1.

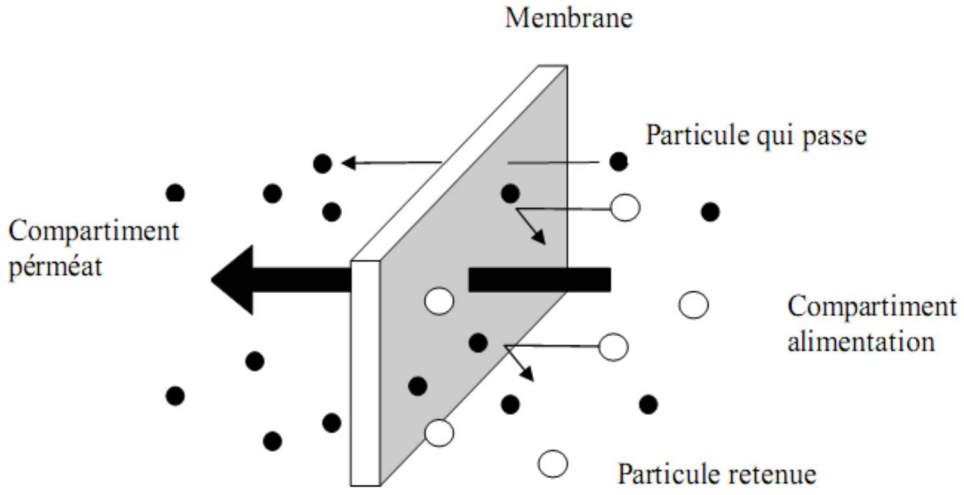


Figure I.1. Principe de la sélectivité membranaire (Ammi 2016 ; Annane 2015 ; Metaiche 2006).

I.3.2 Principe de fonctionnement

Lorsque la solution d'alimentation traverse une couche (membrane) se devise en deux, la première qui passe à travers la membrane s'appelle le perméat ou le filtrat, tandis que la deuxième qui est retenue est connue par le retentât (ou le concentrât). Le passage du soluté à travers la membrane est conduit par différentes forces motrice (électrique, pression, concentration,) (Towler et al. 2013 ; Ahoulé 2016).

La séparation membranaire est utilisée pour purifier, concentrer et fractionner un mélange en utilisant une membrane sélective. Il existe deux modes principaux pour effectuer cette séparation : le mode frontal et le mode tangentiel (figure I.2). Dans le premier mode (frontale), l'ensemble du fluide d'alimentation passe à travers la membrane, favorisant ainsi la formation des dépôts. Dans le deuxième mode, le fluide d'alimentation circule tangentiellement et passe à travers les pores de la membrane sous le gradient de la force motrice (Ahoulé 2016).

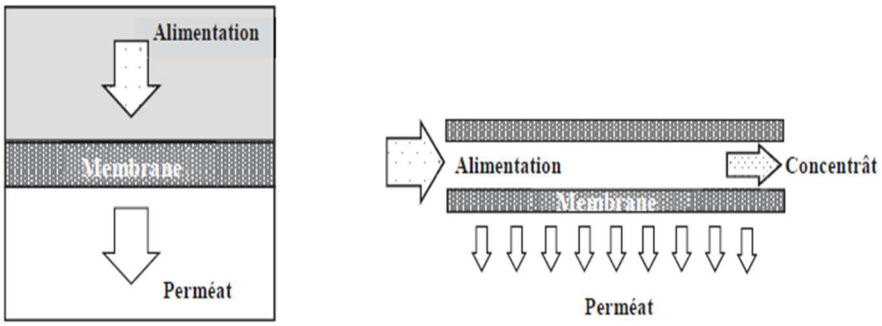


Figure I.2. Modes de la séparation membranaire (Ahoulé 2016).

Comme tous les autres procédés, la filtration membranaire est évaluée selon deux critères principaux : la productivité et l'efficacité. Ces critères peuvent être caractérisés, respectivement, par le flux de perméat (la productivité) et la rétention des particules (l'efficacité) (Cui et al. 2010 ; Ahoulé 2016).

La quantité de la matière (masse ou volume) qui franchit la membrane pendant une durée donnée est dite le flux de perméat (Fane et al. 2010 ; Ahoulé 2016), dans le cas du traitement des eaux, le flux d'eau (J_V) est le paramètre qui représente la productivité, il est obtenu à l'aide de l'équation I.1 (Fane et al. 2010 ; Ahoulé 2016).

$$J_V = \frac{Q_P}{A_M} \quad \text{I.1}$$

Q_P est le début du perméat (m^3/s) et A_M indique la surface membranaire. J_V est donnée par [m^3/ (m^2.s)] ou bien [$L.m^{-2}.s^{-1}$].

La rétention est déterminée par la relation exprimée en équation I.2 (Aholé 2016).

$$R_i = 100 * (1 - \frac{C_{P,i}}{C_{A,i}}) \quad \text{I.2}$$

$C_{P,i}$ $C_{A,i}$ représentent les concentrations du constituant i dans le perméat et l'alimentation respectivement. La concentration peut être exprimer en (mg/l).

I.3.3 Structures des membranes

Selon la structure de la membrane, il existe plusieurs types :

I.3.3.1 Membranes isotropes (symétriques)

La caractéristique principale de ce type des membranes est l'uniformisation des tailles de pores, en formant ainsi une structure homogène sur toute l'épaisseur de la membrane (Aholé 2016 ; Ammi 2016), elle contient plusieurs catégories.

- **Membranes poreuses**

La porosité d'une membrane est le ratio entre le volume d'espace vide et le volume géométrique total de la membrane. Une membrane poreuse ressemble à un filtre classique. Sa structure est rigide, composée d'un grand nombre des pores, interconnectés et répartis de manière aléatoire. En fonction de la taille, les particules plus grandes des pores sont retenues, les particules intermédiaires sont partiellement retenues et les plus petites particules traversent pratiquement totalement les pores. (Satinder Ahuja 2003 ; Aholé 2016).

Dans cette catégorie, la séparation des solutés dépend principalement d'effet de la taille (entre le soluté et les pores de la membrane). Ce mécanisme de transfert de la matière est appelé "effet tamis".

Selon la taille des pores, on distingue plusieurs catégories de membranes : les membranes microporeuses, dont la taille des pores est inférieure à 2nm, les membranes mésoporeuses avec un diamètre de pore variant entre 2 at 5 nm et les membranes macroporeuse, où le diamètre est supérieur à 5 nm (Aholé 2016 ; Ammi 2016).

- **Membranes denses**

Une membrane est considérée comme dense lorsque la taille de ses composants est proche de celles des ions ou lorsque les pores se diminuent aux espèces libres installés entres les chaines polymériques. La séparation des particules par cette méthode repose sur leur diffusivité et leur solubilité dans la membrane en effet de la force motrice. Par conséquent, l'effet tamis est négligeable en raison de la convergence des tailles de la membrane d'une part et les molécules à séparer d'autre part (Ahoulé 2016 ; Ammi 2016).

- **Membranes échangeuses d'ions**

Toute membrane (qu'elle soit poreuse ou dense) qui porte des ions fixes est appelée une membrane échangeuse d'ions. Elles peuvent être chargées positivement (membrane cationique) ou négativement (membrane anionique). Le principe de transfert dans ce type des membranes est basé à la fois sur la taille des particules qui traversent la membrane ainsi que sur l'exclusion des co-ions (la répulsion des particules ayant la même charge électrique que celle de la membrane) (Satinder Ahuja 2003 ; Ammi 2016 ; Ahoulé 2016).

I.3.3.2 Membranes anisotropes (asymétriques)

Ce type est constitué de deux composants. Le premier est une couche mince de l'ordre micromètre appelée "la peau". Elle est déposée sur une autre couche plus dure de l'ordre du millimètre, appelée 'Support'. Cette configuration est octroyée à partir des polymères ou grâce à des processus bien définis (Nunes et al. 2001 ; Ahoulé 2016). L'exemple le plus connu des membranes asymétriques est celui des membranes composites utilisées pour atteindre des taux de transport élevés. La figure I.3 représente les différentes structures citées si dessus.

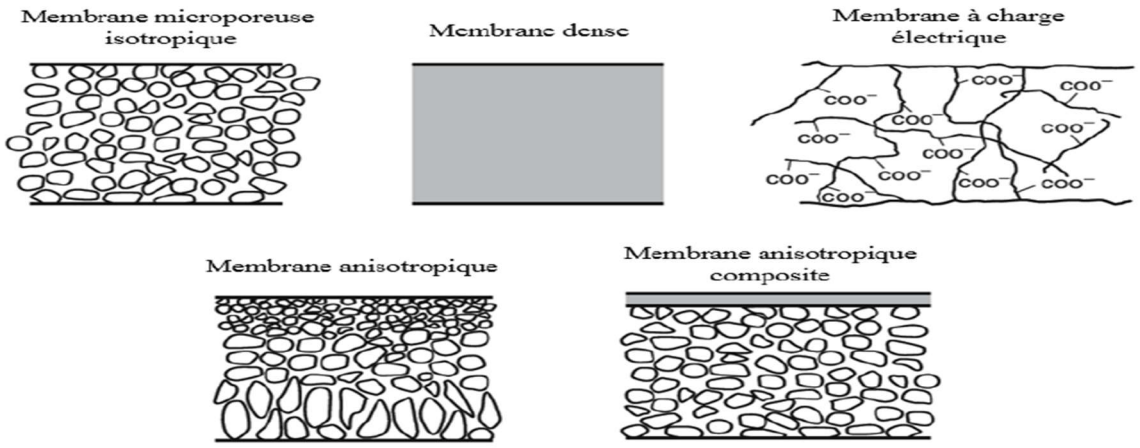


Figure I.3. Différentes structures des membranes (Backer 2004 ; Ahoulé 2016).

I.3.4 Nature chimique des matériaux

Selon les matériaux utilisés pour l'obtention de la membrane, on distingue trois catégories (Métaiche 2006 ; Ammi 2016 ; Ahoulé 2016).

- **Membranes organiques**

Elles sont généralement formées par des polymères organiques tels que l'acétate de cellulose, le polyamide, la polysulfone, le polypropylène, etc. Elles se distinguent par leur facilité de fabrication, donnés avec une différente gamme de taille de pores.

Selon Cui et al. 2010, l'acétate de cellulose qui est le matériau le plus utilisé dans l'industrie pour l'obtention de la peau des membranes, présente plusieurs inconvénients, notamment une résistance à la température généralement limitée entre 30°c et 40°c et une faible résistance chimique. Le tableau suivant résume une comparaison entres quelques membranes organiques.

Tableau I.1. Comparaison entre les membranes organiques.

Matériau	Avantages	Inconvénients	Références
Acétate de cellulose	*Bonne Perméabilité ; *Bonne Sélectivité ; *Faible taux de Colmatage.	*Faible résistance à la température (30-40 °C) ; *Moins stable chimiquement (pH : 3-8 et au chlore) ; *Mécaniquement faible ; (Faible résistance au compactage).	Romdhan 2014 ; Desclaux et al. 2013
Polyamide	*Bonne stabilité (chimique, thermique et mécanique).	*Sensible au chlore ; *Perméabilité faible.	
Poly éther Sulfone	*Bonne stabilité (chimique, thermique).	*Colmatage rapide.	
Acrylique	*Bonne stabilité chimique, thermique	* Mécaniquement faible.	

- **Membranes inorganiques**

Depuis les années 1980, Les membranes inorganiques ont été commercialisées en raison de leur résistance mécanique et chimique élevée ainsi que de leur stabilité par apport aux membres organiques (Charcosset, 2012).

Elles sont généralement produites à la base des matériaux en céramique, en métal et en verre. Selon Cui et al. 2010, ces membranes telles que zircone/acier inoxydable présentent une résistance thermique pouvant atteindre les 500°c, une stabilité chimique sur toute la plage de pH (du 1 à 14) et une longue durée de vie. Aussi, elles peuvent être nettoyées chimiquement et mécaniquement. Par contre, l'inconvénient majeur de ce type des membranes est leur fragilité ainsi que le coût élevé par rapport aux membranes polymériques (organiques).

- **Membranes composites**

Apparues dans les années 1990, elles sont généralement asymétriques et sont fabriquées en combinant une peau très fine avec un support formé de plusieurs couches différentiées, que ce soit par leur composition chimique ou la nature des polymères (organiques, organo-minérales et minérales) (Métaiche 2006). Les membranes composites (hybrides) présentent une grande résistance chimique et thermique (Força et al.1999). En fonction des forces intramoléculaires présentes, deux types des membranes composites sont distingués (Bouchareb 2019).

- ✓ Le premier type est caractérisé par la présence des forces d'interactions de van der Waals ou bien des liaisons hydrogène entre les deux composantes (organique/ inorganiques) comme c'est le cas des micros ou nano composites où l'une des parties est dispersée dans l'autre.
- ✓ Le deuxième type est défini par l'existence d'une liaison covalente donnant un matériau homogène

I.3.4 Configuration structurelle des membranes

Afin d'avoir un processus performant de la séparation, il est recommandé d'orienter et de monter la membrane par apport à l'écoulement du flux d'alimentation. Il existe plusieurs types des géométries d'implantation de la membrane, les modules les plus couramment utilisées sont : plans, tubulaires, spirales et les modules à fibres creuses.

- **Module plan**

Ce module est l'un des premiers à avoir été utilisés à l'échelle industrielle. Il consiste en l'assemblage de multiples de membranes (ayant la forme de feuilles plates) avec le support (Charcosset, 2012). Ce système offre une bonne flexibilité, très robuste et facile au nettoyage ou remplacement. Cependant, il est très couteux, colmatage rapide, nécessite une vaste espace et une préfiltration (Métaiche 2006 ; Ahoulé 2016). La figure suivante montre ce module.

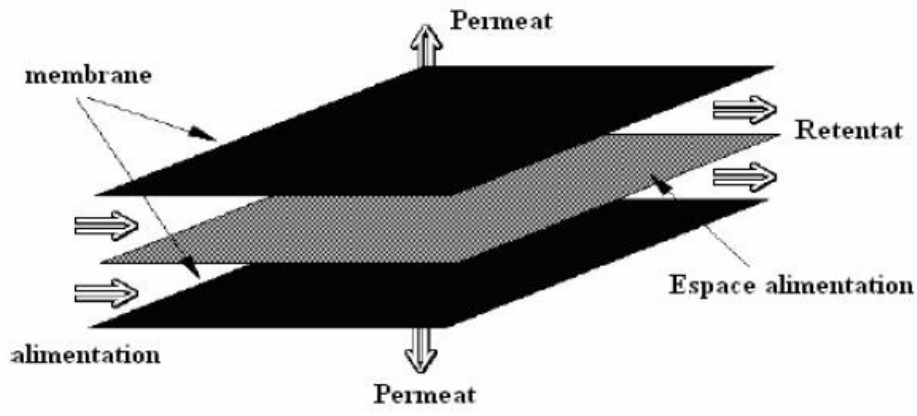


Figure I.4. Module plan (Wanger j 2001 ; Métaiche 2006).

- **Module tubulaire**

Ce module est constitué par l'assemblage de multiples tubes de membranes, agencés sous forme d'enveloppe ou d'un tube, le diamètre intérieur est généralement entre 5 et 25 mm avec une longueur comprise entre 1m et 6 m (Cui et al. 2010). Les avantages de cette configuration sont la résistance au colmatage, la capacité à traiter des flux ayant des particules grosses et une facilité de nettoyage (Cui et al. 2010 ; Charcosset 2012). Ses inconvénients résident dans l'occupation d'une grande surface pour son exploitation et le coût élevé (Charcosset 2012), la figure I.5 illustre ce module.

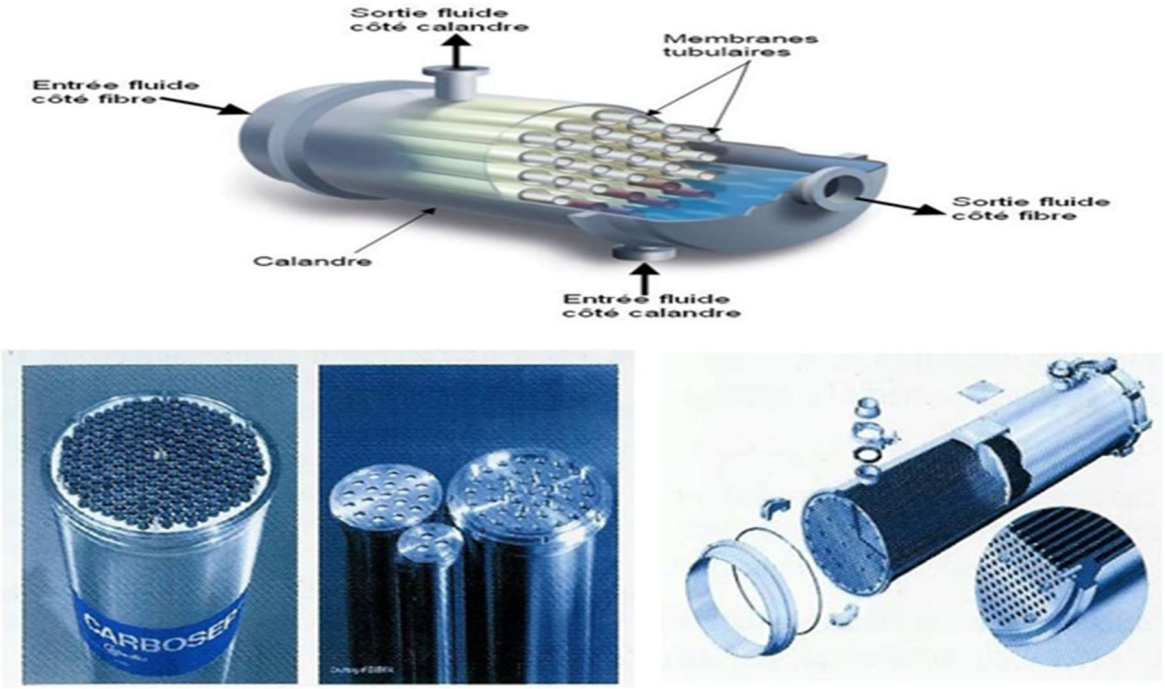


Figure I.5. Module tubulaire (Ammi 2016 ; Boucif 2012).

- **Module spirale**

Similaire au module plan, ce module de multiples membranes (ayant la forme de feuilles plates) enroulées sur un tube perforé pour la récupération du perméat, il est généralement utilisé dans l'industrie du traitement des effluents ainsi que dans l'industrie pharmaceutique et biotechnologique (Charcosset, 2012).

Ce module (figure I.6) est caractérisé par sa conception compacte, son coût bas (Métaiche 2006) et sa résistance à des pressions élevées. Selon Cui et al. 2010, il présente des inconvénients tels que le colmatage facile, une difficulté de nettoyage et de désinfection et une faible capacité de traitement.

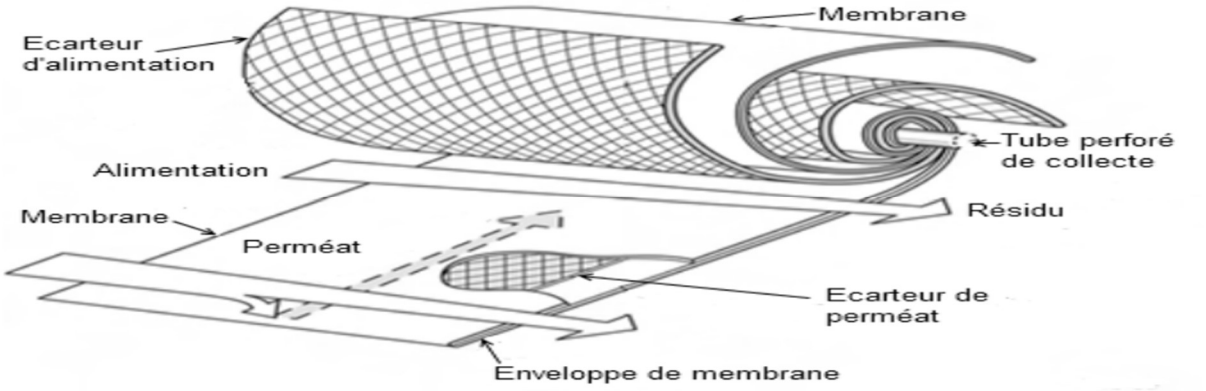


Figure I.6. Module spirale (Boucif 2012).

- **Module à fibres creuses**

Ce module se compose d'une grille de fibres fines ayant un diamètre inférieur à 2mm. Il comporte d'une couche dense qui assure la sélectivité ainsi qu'un support pour le soutien mécanique. Les membranes à fibres creuses sont très compactes, peu coûteuses et adaptées aux fluides ayant une viscosité faible (faible risque de colmatage), donc, une préfiltration est recommandée (Charcosset, 2012). La figure I.7 présente un schéma de ce module.

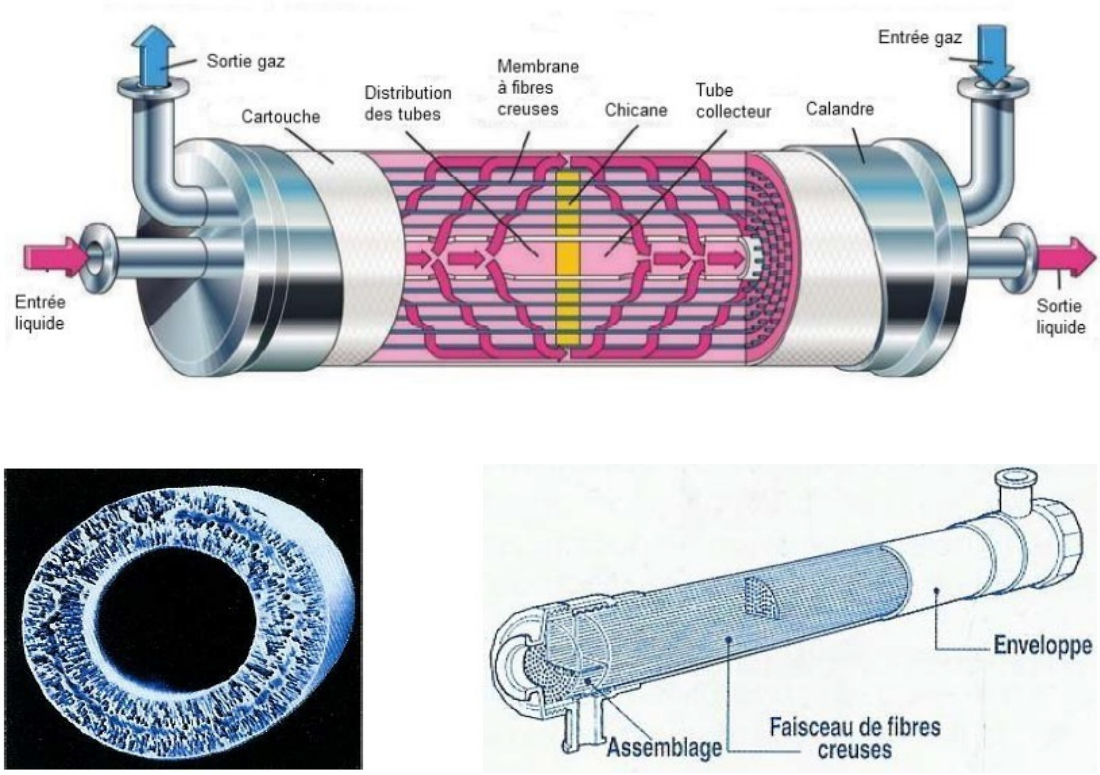


Figure I.7. Module à fibres creuses (Boucif 2012 ; Ammi 2016).

Le choix d'un modèle dépend de plusieurs critères :

- ✓ Le régime d'écoulement ;
- ✓ La compacité (donné par le ratio de l'étendue occupée par la quantité traitée) ;
- ✓ Démontage et remplacement ;
- ✓ Nettoyage ;
- ✓ L'adaptation et le coût.

Le tableau suivant présente une comparaison des membranes liées aux différentes configurations citées ci-dessus.

Tableau I.2. Comparaison entre les différents modules membranaires.

Caractéristiques	**Plan**	**Tubulaire**	**Spiralé**	**Fibres à creuses**	**Références**
Compacité [m^2/m^3]	100 à 400	10 à 30	300 à 1000	9000 à 30000	Métaiche 2006
Prétraitement	Moyen	Très simple	Moyen	Très important	Métaiche 2006
Coût	Élevé	Modéré	Élevé	Modéré	Boucif 2012
Résistance à l'encrassement	Bon	Faible	Modéré	Faible	Boucif 2012
Résistance aux hautes pressions	Difficile	Bon	Bon	Bon	Boucif 2012
Pertes de charge	Élevé	Faible	Faible	Faible	Bacchin 2008
Rétrolavage	Impossible	Possible	Impossible	Possible	Bacchin 2008

I.4. Synthèse des membranaires

Le choix d'une technique pour la synthèse des membranes repose sur le type de polymère utilisé, de la forme souhaitée et des caractéristiques envisagées. Selon Lalia et al. 2013, il existe quatre techniques habituellement utilisées.

I.4.1 Technique d'inversion de phase

Cette technique peut être décrite comme un processus de démixtion par lequel une solution polymérique initialement homogène est transformée en un mélange contrôlé de l'état liquide à l'état solide. (Drioli et al. 2009 ; Lalia et al. 2013) cette transformation est réalisée de plusieurs manières :

- ✓ Précipitation par immersion**,** Cette méthode consiste à immerger la solution polymérique dans un coagulateur de l'eau généralement, les deux solutions-étant miscibles, cela conduit à la formation des précipitations (Lalia et al. 2013)
- ✓ Séparation des phases induite thermiquement, cette technique est caractérisée par la relation entre la température et la qualité du produit. Elle est basée sur l'enlèvement du produit obtenu après démêlage par l'extraction ou l'évaporation (Lalia et al. 2013).

- ✓ Séparation de phase induite par évaporation, la solution polymérique est préparée dans un mélange de produit non miscible et volatil. L'obtention du produit s'effectue par l'évaporation du solvant en entrainant la précipitation (Lalia et al. 2013).
- ✓ Séparation de phase induite (en utilisant la vapeur), la solution polymérique est traitée par un non-solvant (généralement l'eau). L'absorption de ce dernier entraîne le démêlage de la précipitation (Lalia et al. 2013).

Sur les quatre (04) méthodes suscitées, immersion et la séparation thermique des phases sont les plus utilisées pour la précipitation.

I.4.2 Technique de Polymérisation Interfaciale

Elle est la plus appliquée pour la fabrication des membranes destinées pour les procédés de nanofiltration et de l'osmose, elle est développée par Cadotte et al. 1980.

Le protocole de cette technique implique le trempage d'un support microporeux en polysulfone dans une solution aqueuse d'une amine polymérique, suivi de l'immersion de la membrane imprégnée dans une solution de di-iso-cyanate en hexane et par la suite un traitement thermique à une température de 110°C (Cadotte et al. 1980, Lalia et al. 2013).

Les deux monomères m-phénylènediamine et chlorure de trimésoyle sont les plus utilisées pour l'obtention des membranes de NF et OI (Lau et al. 2012). Récemment, de nouveaux monomères ont été proposés pour la préparation de ces membranes par cette technique. Ces membranes contiennent des groupes plus fonctionnels ou polaires qui donnent une surface plus lisse aux membranes (Verissimo et al. 2006 ; Korilov et al. 2006).

Par exemple, le chlorure de tri-acyle 3,4 ,5-biphényle et le chlorure de tétra-acyle 3,3,5,5-biphényle ont été utilisés par Li et al .2007, Liu et al. 2007 qui ont préparé une nouvelle membrane d'osmose à la base de chlorure 5-isocyanato-iso-phthaloyl.

Outre l'exploration de nouveaux monomères pour l'amélioration de la qualité des membranes via cette technique, des efforts ont été déployé pour améliorer le processus de la technique par l'ajout des modificateurs organiques dans les solutions des monomères. Ces modificateurs peuvent participer dans la réaction en donnant une membrane de bonne qualité (Abu Tarboush et al .2008).

I.4.3 Technique de stretching (étirement)

Cette technique a été mise au point durant les années 1970, exclusivement dans les entreprises. Celgard® est l'un des premiers producteurs des membranes à la base de PE et PP destinées pour le stockage d'énergie. Les membranes microporeuses les plus couramment utilisées dans les procédés de microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration sont obtenues grâce à cette technique (Lalia et al. 2013).

Il s'agit d'un processus sans solvant, dans lequel le polymère est surchauffé (plus de son point de fusion), extrudé en feuilles minces. Par la suite, il est étiré (stretching) pour obtenir les pores (Sadeghi et al. 2007 ; Trommer et al. 2010).

Habituellement, l'étirement se fait en deux étapes, d'abord à froid puis à chaud. L'étirement à froid est utilisé pour énucléer les pores dans le film précurseur, tandis que l'étirement permet d'augmenter et contrôler la structure poreuse finale des membranes (Sadeghi et al. 2007 ; Lalia et al. 2013).

Dans ce processus, les propriétés physiques des matériaux utilisés (point de fusion, cristallinité, résistance à l'attraction) ainsi que les paramètres de traitement appliqués permettent de contrôler la structure poreuse finale (Sadeghi et al. 2007 ; Lalia et al. 2013).

Le groupe de recherche Carreau a utilisé cette technique pour obtenir une membrane à la base de PP en étudiant l'impact de plusieurs facteurs sur sa morphologie et sa perméabilité obtenues (Sadeghi et al. 2008 ; 2008 ; Lalia et al. 2013).

Tabataei et al. 2008 ont étudié l'impact du poids moléculaire du polymère de base sur les propriétés de la membrane. En effet, l'augmentation du poids moléculaire conduit à une plus grande uniformité des pores, une meilleure distribution et une meilleure conductivité du produit résultant. Kim et al. 2008 ont étudié l'influence du poids moléculaire sur les membranes en fibres creuses.

I.4.4 Technique de gravure

Dans cette technique, des films polymériques à l'échelle de nanomètre sont irradiés par des ions énergétiquement lourds, ce qui entraîne la formation de pistes linéaires endommagées à travers les films polymériques. Elle est célèbre pour son contrôle précis de la distribution des pores et de leurs tailles sur une large gamme, variant de quelques nanomètres à dizaines de micromètres (Toimil-molars et al. 2012 ; Lalia et al. 2013). Les membranes gravées en polycarbonate étaient disponibles dès le début des années 1970.

Komaki et al. 1676, ont préparé des films polymériques en Polyéthylène naphtalène (PET) irradiés par des fragments de fission obtenus à partir de l'Uranium 235 (^{235}U), toute en étudiant l'effet de la vitesse de gravure sur le diamètre et la taille des pores. Par la suite, ils ont appliqué d'autres ions lourds (^{127}I, ^{107}Ag, ^{79}Br et ^{64}Cu) pour irradier les films de PET.

Aussi, Starosta et al. 1999, ont irradié les films de PET avec des ions obtenus par Cyclotron et gravés chimiquement par la solution NaOH, le diamètre des pores obtenus est entre 0.1 et 0.5 µm.

I.4.5 Technique de l'électrofilage

L'électrofilage est une technique relativement récente pour la fabrication des membranes poreuses destinées à diverses applications (Princes et al. 2012 ; Lalia et al. 2013). Elle basée sur l'application d'un potentiel élevé entre les gouttelettes de la solution polymérique et le collecteur mis à la terre, au fur et à mesure, le potentiel devient suffisamment élevé, il surmonte la tension superficielle de la gouttelette, formant ainsi un jet de liquide chargé (Bhardwaj et al. 2010). La figure I.8 présente le schéma de principe

L'effet de plusieurs paramètres (la viscosité, débit d'alimentation, la conductivité (par l'ajout d'un sel ionique) et le potentiel appliqué) sur le diamètre de la fibre et la morphologie ont été traités par Zong et al. 2002.

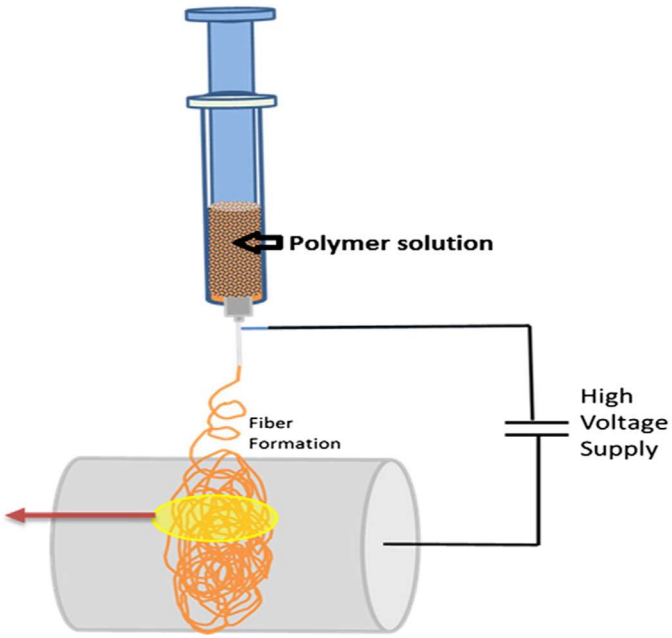


Figure I.8. Schéma du principe de l'électrofiltrage (Lalia et al. 2013).

I.5. Différents procédés de séparation membranaires

Selon la force motrice exercée pour le passage du fluide à travers la membrane, on distingue 4 types de procédés.

I.5.1 Procédé à gradient électrique

Dans ce type de procédés, les particules chargées sont déplacées en effet d'un potentiel électrique. De plus, dans une membrane échangeuse d'ions, il existe trois types principaux :

✓ **Electrodialyse**

Sous l'effet d'un champ électrique, la diffusion de la particule et le passage des ions s'effectuent dans une membrane perméable (anionique ou cationique). Le principe de cette technique (figure I.9) consiste à créer un champ électrique entre deux électrodes immergées dans une solution aqueuse riches en particules chargées. Les membranes sont placées de manière parallèle et alternative, ce qui permet de séparer le concentrât (perméat) et le retentât (Amor et al. 2001 ; Drouiche et al. 2006 ; Yahia cherif 2011).

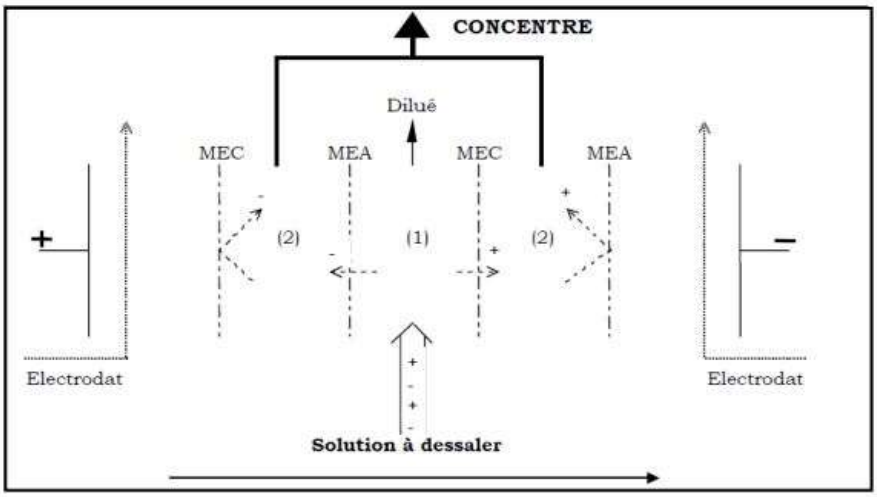


Figure I.9. Schéma du principe de l'électrodialyse (Yahia cherif 2011).

✓ **Electrodialyse à membrane bipolaire**

Ce type de membranes est constitué de deux faces, l'une perméable aux anions et l'autre aux cations. Le principe se résume à la dissociation des molécules de l'eau présentes à l'intérieure de la membrane en H^+/OH^- sous l'effet d'un champ électrique (Yahia cherif 2011). Le schéma explicatif du principe est énoncé par la figure I.10.

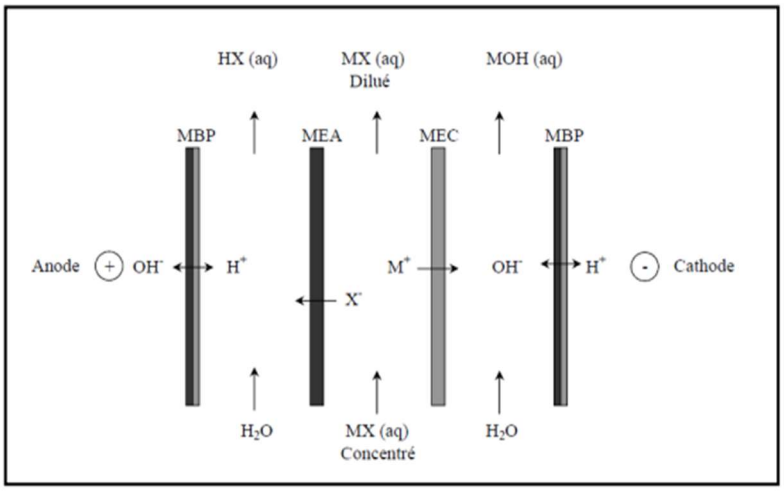


Figure I.10. Principe de l'électrodialyse à membrane bipolaire (Yahia cherif 2011).

✓ **Electrolyse à membrane**

Ce type implique la coexistence de la migration des particules chargées sous l'effet d'un potentiel électrique et les réactions présentent au niveau des électrodes (oxydation et réduction) (Arous 2005 ; Yahia cherif 2011). La figure I.11 montre ce principe.

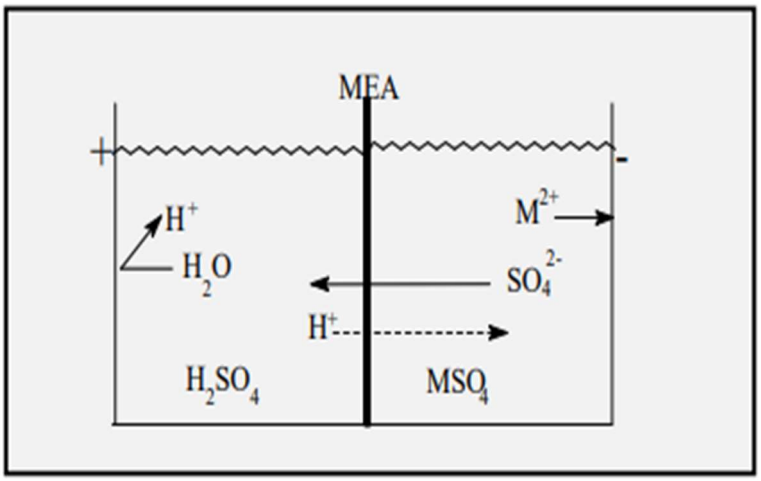


Figure I.11. Principe de l'électrolyse à membrane (Yahia cherif 2011).

✓ **Electrolyse désionisation**

Ce procédé est une nouvelle technique principalement utilisée pour le traitement des eaux. Il repose sur le couplage de l'électrodialyse et l'échange d'ions. Les membranes sont associées à une résine d'échange d'ions ce qui donne une méthode de régénération continue de la résine, la figure I.12 montre cette technique (Yahia cherif 2011).

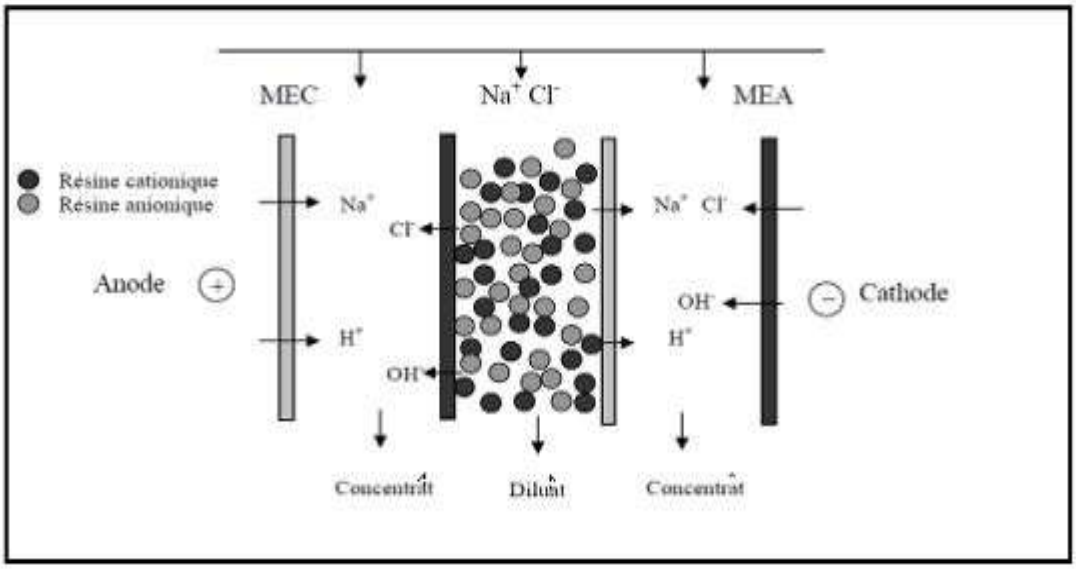


Figure I.12. Schéma du principe de l'électro désionisation (Yahia cherif 2011).

I.5.2 Procédé à gradient de concentration

Selon la perméabilité utilisée, une différence de concentration de part et d'autre de celle-ci engendre la migration soit du solvant, ce qui est appelé l'osmose, soit du soluté, ce qui est appelé le dialyse (Ahoulé 2016).

I.5.3 Procédé à gradient de température

Sous l'influence de la température, la migration de la vapeur d'eau à travers une membrane perméable uniquement pour la phase vapeur est engendrée par une différence d'une pression partielle entre les deux extrémités (Ahoulé 2016 ; Fane et al. 2011), c'est la distillation membranaire (Koschikowski et al. 2009).

I.5.4 Procédé à gradient de pression

Ce type est caractérisé par les tailles des pores, la pression transmembranaire requise, et la nature des particules traversant cette membrane. Selon cette caractéristique, on distingue les procédés suivants :

- ✓ **Microfiltration**

La microfiltration est utilisée lorsque la taille des pores est de l'ordre du micromètre (entre 0.11 et 5 µm), et que la pression requise varié de 1 à 10 bars (Ahoulé 2016 ; Cui et al. 2010).

✓ **Ultrafiltration**

On parle d'un procédé d'ultrafiltration lorsque la taille des pores de la membrane comprise entre 1 et 100 nm, et la pression atteinte la valeur de 10 bars (Ahoulé 2016 ; Judd 2011).

✓ **Nano filtration**

Cette technique est appliquée pour une dimension de pores de l'ordre de dizaine de nm, et la pression transmembranaire peut atteindre 30 bars (Ahoulé 2016 ; Ammi 2016).

✓ **Osmose Inverse**

Ce procédé est applicable pour la séparation en utilisant des membranes denses, avec des pores très fins (moindres de 0.5 nm) avec une valeur de la pression d'ordre de 100 bars (Ahoulé 2016).

La classification de cette catégorie est illustrée dans la figure I.13.

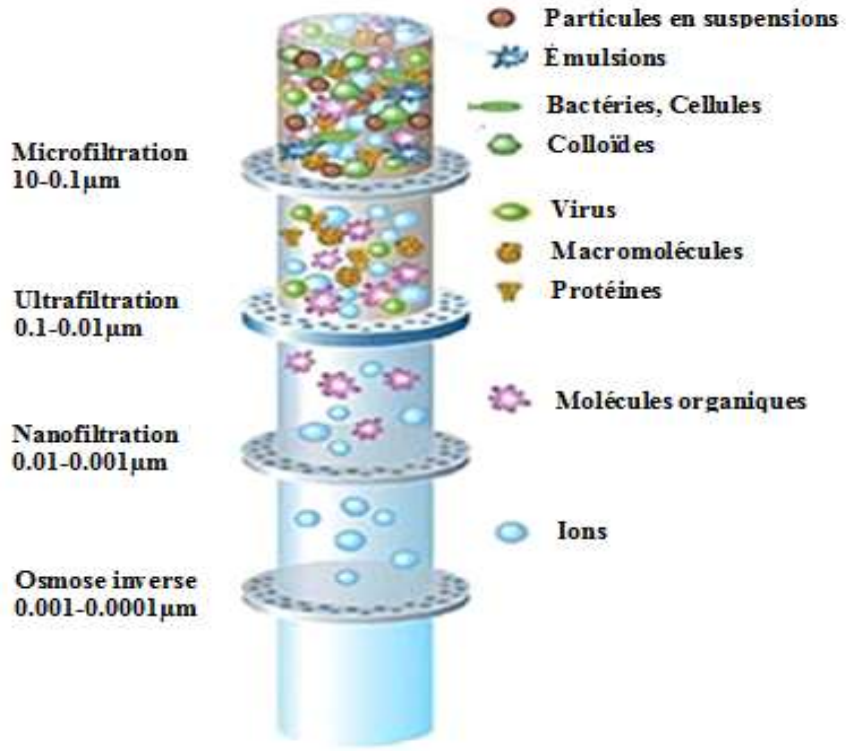


Figure I.13. Classification des procédés membranaires (Ammi 2016).

I.6. Mécanismes de transfert à travers les membranes

Le choix, le dimensionnement ou le fonctionnement d'un procédé attachent à la compréhension des mécanismes de transfert de la matière au sein de la membrane utilisée. Plusieurs modèles ont été élaborés pour décrire ces mécanismes relatifs aux procédés membranaires (Camille 2008).

En générale, la majorité des modèles prisent en compte l'équilibre thermodynamique et que l'opération de transfert à travers les membranes s'effectue à l'état stationnaire (Camille 2008).

I.6.1 Modèles de la thermodynamique irréversible

Ce modèle a été proposé pour les procédés membranaires par Kedem et katchalskey en 1958, dans lequel le système est considéré thermodynamiquement équilibré, ce qui permet de décrire les densités du flux (de perméat J_p et de soluté J_s) par des relations phénoménologiques linéaires (Kedem et katchalskey 1958) comme elles figurent sue les équations 1.3 et 1.4 (Camille 2008, Metaiche 2006).

$$J_p = A(Ptm - \sigma\Delta\Pi) \qquad \text{I.3}$$

$$J_s = \omega\Delta\Pi + (1-\sigma)\, C_{m-moy}\, J_p \qquad \text{I.4}$$

J_p est la densité de flux de perméat exprimée par $l.m^{-2}.s^{-1}$;

J_s est la densité de flux de soluté exprimée par $mol.m^{-2}.s^{-1}$;

C_{m-moy} est la moyenne logarithmique de la concentration membranaire exprimée en $mol.m^{-3}$;

A, ω et σ représentent respectivement les coefficients de filtration (perméabilité), de réflexion de Stervman (la liaison entre J_s et $\Delta\Pi$, pour les membranes sélectives, cette valeur est variée entre 0 (pour les membranes complètement perméable) et 1 (pour les membranes non perméable, Metaiche 2006) et de la péremption (le lien entre les densités de soluté et de flux).

D'après (Van der Bruggen et Vandecasteele 2002), ce modèle exprime que la densité de soluté dépend de la pression car elle est en relation directe avec le flux de perméat, lequel est en fonction de la pression. De plus, la limite de ce modèle s'est notée aux coefficients phénoménologiques qui peuvent être en fonction des concentrations, et en particulier pour ω (Kargol et al. 2001).

En 1996, un autre modèle a été développé par Spiegler et Kedem en exploitant les perméabilités et les coefficients de réflexion locaux. Les équations I.5 et I.6 représentent ce modèle (Spiegler et Kedem 1966).

$$J_p = P_p\left(\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{dx}} - \sigma\frac{d\Pi}{\mathrm{dx}}\right) \qquad \text{I.5}$$

$$J_s = -P_s \frac{dC_m}{dx} + (1-\sigma)\, C_m\, J_p \qquad \text{I.6}$$

x est l'épaisseur (m),

P_p exprime le coefficient du passage de la solution aqueuse à travers la membrane ($m^2.s^{-1}.Pa^{-1}$).

P_s représente le coefficient du passage du soluté à travers la membrane ($m^2.s^{-1}$).

C_m est la concentration dans la membrane ($mol.m^{-3}$).

D'après cette approche, la densité du flux de soluté se décompose en deux facteurs : l'un dépend de sa concentration entre les deux côtés de la membrane (c'est la diffusion) et l'autre dépend du flux de solvant c'est la convection. Pour les pressions basses, les deux termes sont signifiants, tandis que pour les hautes pressions, le facteur convectif est plus important.

Après l'intégration, le taux de récupération peut être obtenu à l'aide de l'équation I.7 (Camille 2008).

$$T_r = \sigma \left(\frac{1-F_{sk}}{1-\sigma F_{sk}}\right) * 100 \qquad \text{I.7}$$

F_{sk} c'est le coefficient de Spiegler et Kedem, il est donné par l'équation I.8 (Camille 2008).

$$F_{sk} = exp\left(-\frac{1-J_p}{J_s}\right) \qquad \text{I.8}$$

Plusieurs corrélations ont été ajouté afin de pouvoir d'écrire les différents systèmes et en particulier celles qui contient des composés organiques (Camille 2008).

D'après (Van der Bruggen et Vandecasteele 2002), il est possible d'utiliser ce modèle pour prédire la rétention des molécules en basant sur les paramètres du modèle obtenus par la rétention expérimentale d'autres molécules.

Une corrélation entre les trois (03) coefficients pour simplifier le modèle de "Kedem et katchalskey" a été relevée par (Kagrol, 2001) en utilisant une approche mécanistique.

Selon l'approche de Pharoah J.G. et Al. 2000 en appliquant les principes d'Onsager pour les coefficients de réflexion (l'égalité entre les coefficients), la différence de pression osmotique représente le gradient de la concentration entre les deux côtés de la membrane, les expressions des densités du flux est données par les équations I.9 et 1.10 (Metaiche 2006).

$$J_p = A(Ptm - \Delta\Pi) \quad \text{I.9}$$

$$J_s = J_p\left(\frac{1-T_r}{T_r}\right) C_f - C_p \quad \text{I.10}$$

T_r le taux de récupération, J_p et J_s sont les densités du flux de solvant et de soluté respectivement, C_f et C_p représentent la concentration dans l'alimentation et la production respectivement, A c'est la perméabilité du solvant à travers la membrane.

Cette approche exprime qu'en cas d'une membrane très sélective, les interactions entre les flux du soluté et du solvant sont négligeables, et par conséquent, ce modèle devient similaire au modèle de diffusion (Metaiche 2006).

I.6.2 Modèles de solubilisation – diffusion

Ce modèle a été proposé en premier lieu par Lonsdale en 1956, il est très utilisé en raison de son efficacité. Ce modèle repose sur la supposition que la membrane est homogène et non poreuse. Par conséquent, la solubilité de deux composants (soluté, solvant) est partielle dans la membrane, et leurs diffusions sont indépendantes et s'effectuent au sein de la membrane (Lonsdale et al.1956, Camille 2008).

Les diffusions sont en fonction de potentiel chimique des constitués entre les deux côtés de la membrane, l'équation I.11 représente la densité du flux du constituant "i"

$$J_i = -L_i\left(\frac{\mathrm{dU}_i}{\mathrm{dx}}\right) \quad \text{I.11}$$

J_i est la densité du flux du constitué "i" (mol.m^{-2}.s^{-1}) ;

L_i est la proportionnalité (mol.m.J^{-1}) ;

$\frac{\mathrm{dU}_i}{\mathrm{dx}}$: gradient du potentiel chimique du constituant "i" (J.mol.m^{-1}).

Dans le cas où la pression ou la concentration sont les forces motrices (à l'exemple de l'osmose inverse et l'osmose directe) le gradient du potentiel est exprimé par l'équation I.12 (Camille 2008).

$$\mathrm{dU}_i = RTd(ln\gamma_i c_i) + V_{m,i}dP \quad \text{I.12}$$

T est la température, (K) ;

γ_i est Activité de l'élément "i";

c_i est la molarité du soluté "i" ;

$V_{m,i}$ est le volume molaire du "i".

Selon (Wijmans et Baker 1995), en osmose inverse, la membrane est considérée comme un liquide, ce qui engendre une pression uniforme des deux côtés de la membrane. Par conséquent, la différence du potentiel chimique devient dépendante uniquement de la différence de la concentration. En osmose directe, le deuxième facteur est négligeable en raison de la faible pression utilisée. Dans les deux situations, la densité du flux est en fonction de la concentration. L'équation I.13 représente cette densité.

$$J_i = -L_i RT \left(\frac{\mathrm{d}(ln\gamma_i c_i)}{\mathrm{dx}}\right) = -\frac{L_i RT}{c_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{dx}} \qquad \text{I.13}$$

Après l'intégration de l'équation précédente sur "e" on obtient, l'équation I.14.

$$J_i = D_i \left(\frac{C_{m\,f,i} - C_{m\,p,i}}{\mathrm{e}}\right) \qquad \text{I.14}$$

$C_{m\,f,i}$, $C_{m\,p,i}$ sont les concentrations du constitué "i" dans la solution d'alimentation et la solution de production respectivement (mol.m^{-3}), e est l'épaisseur (m).

$D_i = \frac{L_i RT}{c_i\ C_{tot}}$ représente le coefficient du diffusion du "i" dans la membrane (m^2.s^{-1}).

Cette équation a subi plusieurs simplifications, à la fin, on trouve que la solubilité, la diffusivité et le coefficient de partage sont les facteurs clés de cette approche influant directement sur la densité de flux, par contre, pour le soluté, la différence de pression n'a pas d'impact. La rétention est donnée, dans ce modèle, par l'équation I.15.

$$\frac{1}{T_r} = 1 + \mathrm{B}\,\frac{1}{J_p} \qquad \text{I.15}$$

B est la perméabilité du soluté "i"

D'après Maurel 2006, la valeur de la rétention est toujours inférieure à 100%, le flux du solvant transporte partiellement celui du soluté. Ce modèle est équivalent à celle de Kedem et katchalskey, en cas où, la membrane ayant une rétention totale.

Ce modèle est avantagé par l'existence de deux facteurs (perméabilité à l'eau (solvant) et au soluté), ce qui le rend simple à utiliser pour décrire les différents systèmes. Pour les

composés organiques, il n'est pas toujours fiable en raison de la présence des imperfections (pores) ou des interactions entre membranes, soluté et solvant (Williams 2003)

En 1967, Sherwood a développé un nouveau modèle en introduisant dans le modèle classique un terme relatif à la convection dans les pores, ce modèle est appelé " solubilisation-diffusion-imperfection", les équations I.16 et 1.17 décrient les flux de solvant et de soluté respectivement (Sherwood et al.1967).

$$J_p = K_1(Ptm - \Delta\Pi) + K_2 Ptm \qquad \text{I.16}$$

$$J_s = K_3\left(C_f - C_p\right) + K_2 Ptm \qquad \text{I.17}$$

K_1 est la perméabilité à la solution ($m.s^{-1}.Pa^{-1}$)

K_2 représente le coefficient de couplage ($m^2.\ s^{-1}.mol^{-}1.Pa^{-1}$).

K_3 est le facteur de la perméabilité au soluté ($m.s^{-1}$).

La rétention décrite par ce modèle peut s'exprimer par la relation suivante (équation I.18).

$$\frac{1}{T_r} = 1 + \frac{K_3}{K_1}\ \frac{1}{(Ptm - \Delta\Pi)} + \frac{K_2}{K_1}\ \frac{Ptm}{(Ptm - \Delta\Pi)} \qquad \text{I.18}$$

Les contraintes de ce modèle sont la nécessité d'exprimer les trois facteurs par régression pour déterminer les paramètres du système, qui sont en fonction de plusieurs forces. De plus, les densités de flux calculées par ce modèle sont plus grandes para port aux valeurs expérimentales (Williams 2003).

Les modèles précédents ne parviennent pas à éclairer les valeurs négatives de la rétention soutirées temps en temps lors du transfert des MO. Un modèle "solubilisation-diffusion étendu" a été élaboré par Burghoff en 1980, il a pris en compte la relation entre le potentiel chimique et la pression qui peut être signifiante dans le cas des MO. La densité du flux de soluté et donnée par l'équation I.19 (Camille 2008).

$$J_s = B\left(C_f - C_p\right) + L_{ps} Ptm \qquad \text{I.19}$$

L_{ps} est le facteur de transport lié à la différence de pression ($mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$).

Ce modèle offre une expression du taux de la rétention différente aux équations précédentes, comme il est montré à l'équation I.20

$$\frac{1}{T_r}\left[1-\frac{L_{ps}}{A\,C_f}\left(1-\frac{\Delta\Pi}{\Delta P}\right)\right]=\ 1+\mathrm{B}\ \frac{1}{J_p} \qquad \text{I.20}$$

Le modèle de SD étendue permet d'expliquer les valeurs négatives de la rétention des molécules organique (le cas du phénol), par contre, il n'a décrit l'abaissement de la densité de flux en cas de soluté organique (Burghoof et al. 1980, Camille 2008).

Il a été constaté que, les trois modèles de la "solubilisation diffusion" précédents ne tiennent pas compte le phénomène d'adsorption des molécules ou du solvant sur la membrane, (Williams et al. 1999) ont proposé le modèle de "solubilisation diffusion adsorption", qui est basé sur l'adsorption préférable des molécules organiques ainsi que l'eau sur les sites actif de la membrane.

La concentration dans la membrane est constante et dépend du nombre de sites d'adsorption à occuper par les différentes molécules, elle est donnée par une équation de type de Langmuir, les équations suivantes expriment de modèle

$$C_{tm}=C_{sm}+\ C_{em} \qquad \text{I.21}$$

$$\frac{C_{sm}}{C_{tm}}\ =\ \frac{b_0C_f}{1+\,b_0C_f} \qquad \text{I.22}$$

C_{tm}, C_{sm} et C_{em} représentent la concentration dans la membrane (totale, de soluté et de solvant (eau)), (mol.m^{-3}).

b_0 est un constant, représente l'affinité du constituant à la membrane (m^3.mol^{-1}).

L'intégration de ces équations dans les équations précédentes des densités du flux de solvant et de soluté donne (Camille 2008, Williams et al. 1999) :

$$J_p=\ \frac{1}{1+\,b_0C_f}A'(\Delta P-\ \Delta\Pi) \qquad \text{I.23}$$

$$J_S=B'(\frac{b_0C_f}{1+\,b_0C_f}-\frac{b_0C_p}{1+\,b_0C_p}) \qquad \text{I.24}$$

A' et B' sont les facteurs de la perméabilité modifiés dépend de la concentration dans le flux d'alimentation.

Ce modèle a pris en considération la concentration de l'alimentation dans l'équation de la densité du flux de solvant, un terme qui n'étais pas inclus dans tous les modèles précédents (Camille 2008).

Une autre modification a été ajoutée sur ce modèle en corrigeant empiriquement la perméabilité, cependant, elle n'a pas donnée des résultats satisfaisant en termes de compréhension (Zhao et al.2005).

I.6.3 Modèles de Pores

Une approche basée sur l'hypothèse que le passage des molécules est lié aux phénomènes des pores (surface et de transport), qui sont des micropores et ne sont pas des imperfections (le cas du modèle solubilisation-diffusion), en fonction des propriétés chimique, l'adsorption préférentielle s'effectuée à la membrane. De ce fait, une élévation capillaire du fluide à l'intérieur des pores a le lieu, cette approche a été développée par Sourirajan en 1970, elle est appelée le modèle de "sorption capillaire préférentielle" (Camille 2008 ; Métaiche 2006).

Ce modèle est appuyé sur l'équation de Gibbs où, la tension superficielle est liée à la capacité d'adsorption de la solution en question à une interface. Cela génère une différence de concentration s'est produite à cet endroit, et par conséquent, une couche d'eau pratiquement propre s'installée dans les pores de la membrane, les équations I.25 et I.26 expriment les relations des densités de solvant et de soluté respectivement.

$$J_p = A\left(Ptm - [\Pi(X_f) - (\Pi X_p)]\right) \qquad \text{I.25}$$

$$J_S = \frac{D_{ps}\, K_d C_t}{\sigma}(X_f - X_p) \qquad \text{I.26}$$

A est la perméabilité au solvant, ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$).

$\Pi(X_f)$, $\Pi(X_p)$ représentent les pressions osmotiques de la fraction X dans l'alimentation et la production respectivement.

K_d est le facteur de partage du soluté entre l'alimentation et la membrane.

D_{ps} représente la diffusivité du soluté, ($m^2.s^{-1}$).

C_t est la concentration totale de soluté ($mol.m^{-3}$).

Ce modèle met l'accent sur la signification de l'étude des forces intramoléculaire et les interactions liquide-solide (Camille 2008).

Le modèle de "pores fins" élaboré pour la première fois par Marten en 1966, puis révisé par Jonson et Boesen en 1975, considère que le passage de l'eau dans les pores est visqueux, tandis que le soluté se déplace par diffusion et convection, ce qui traduit par les forces exercées sur le soluté. L'équation I.27 donne cette relation.

$$F_s = -(F_{se} + F_{sm}) \qquad \text{I.27}$$

F_s est la force motrice (du soluté).

F_{se}, F_{sm} sont les forces de friction entre le soluté et le solvant (eau) et le soluté et la membrane.

Une extension sur deux dimensions du modèle précédent a donné le "modèle de pores et de forces de surface", il a été créé par Sourirajan et Matsuura en 1985. Ce modèle suppose que le gradient de la concentration s'applique à la fois en profondeur et en largeur de la membrane.

Ce modèle s'applique sur la majorité des membranes, y compris celles contenant des pores fins, en utilisant une forme de distribution de Maxwell-Boltzman. De plus, en fonction de la nature des solutés, des fonctions sont exploitées pour décrire les forces exercées dans ce modèle. La fonction de distribution coulombienne est utilisée pour les ions afin de tenir en compte les forces de répulsion électrostatique, tandis que les forces de Van dar Waals sont prises en compte à l'aide de la fonction de potentiel de Lennaard- Jonson (Camille 2008).

I.6.4 Modèles prises en compte la charge de soluté et la membrane

La majorité des modèles cités ci-dessus, ne tiennent pas toujours en compte la charge, soit du soluté soit de la membrane pour décrire le modèle.

Lorsqu'on met en contact une membrane chargée avec une solution ionique, les ions opposées se présenté avec une concentration forte, créant ainsi un potentiel dû à l'équilibre dynamique. C'est le modèle de "l'équilibre de Donnan", ce phénomène d'équilibre exige que même les contre-ions ne diffusent pas à travers la membrane en raison de la rétention des co-ions afin de permettre l'électro-neutralité de la solution.

Toutes ces considérations sont prises en compte à l'aide de ce modèle afin de décrire les coefficients de distributions en fonction des charges (de la membrane, de solution). Pour cela,

l'équation de Nernst-Planck est utilisée. La densité de soluté est exprimée par l'équation I.28 (Hilal et al.2004).

$$J_S = -D_i \frac{dC_i}{dX} - \frac{zC_i D_i}{RT} \Im \frac{d\Psi}{dX} + K_{\text{conve}} C_i J_P \qquad \text{I.28}$$

D_i est la diffusivité du soluté "i" , z charge du soluté et Ψ est le potentiel (V) ;

C_i est la concentration de "i" (mol.m^{-3}) ;

$\Im$ est le constante Faraday, 9.64*10^4 C.mol^{-1} ;

K_{conve} est le coefficient de convection ;

J_P est le flux de solvant (l.m^{-2}.s^{-1}).

Le premier terme correspondant à la diffusion, le deuxième représente la force électrique et la troisième c'est la convection (Camille 2008).

I.6.5 Modèles de polarisation de la concentration interne (PCI)

Durant le passage des solutés à travers une membrane, une quantité de molécules s'étale sur la surface, formant ainsi une couche supplémentaire qui engendre la diminution du flux de perméat, modification de la sélectivité de la membrane et la formation de dépôts (figure I.14). La polarisation de concentration est définie par un facteur donné par l'équation I.29 (Métaiche 2006).

$$\gamma = \frac{C_m}{C_0} \qquad \text{I.29}$$

C_m et C_0 sont les concentrations moyennes arrêtées à la membrane et dans la solution respectivement.

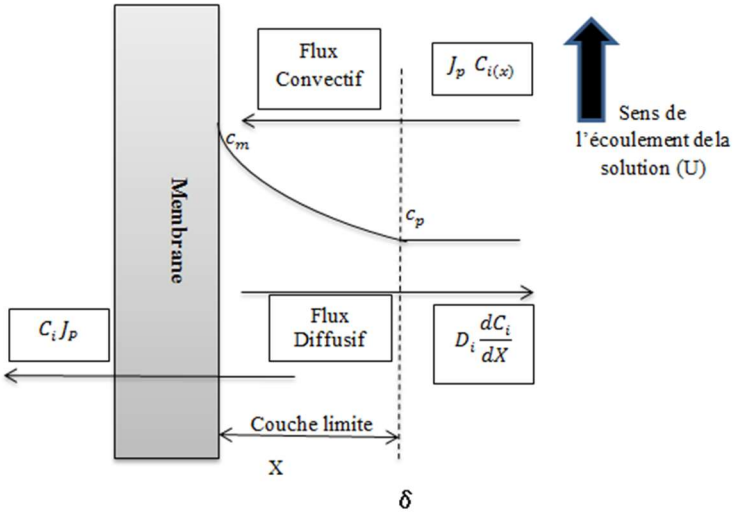


Figure I.14. Principe du phénomène de PCI (Camille 2008).

Selon le régime d'écoulement, différentes formules décrivent la polarisation de la concentration. En régime stationnaire, le bilan matière du soluté retenu est donnée par l'équation I.30 (Maurel A. 1998).

$$J_p\ C_{i(x)} - D_i \frac{dC_i}{dX} = C_i\ J_P \qquad \text{I.30}$$

$J_p\ C_{i(x)}$ représente la densité du flux convectif ;

$D_i \frac{dC_i}{dX}$ représente la densité du flux diffusif ;

$C_i J_P$ est la densité du flux transféré.

D_i est la diffusivité du constituant "i" ($m^2.s^{-1}$);

C_i est la concentration de "i" ($mol.m^{-3}$) dans la couche limite ;

x est la distance par apport à la membrane.

Cette théorie est appelée "théorie de film", elle est basée sur l'existence d'une couche limite de polarisation près de la membrane avec une épaisseur σ. L'équation précédente peut être exprimée par l'équation I.31 (Metaiche 2006).

$$J_p \left[C_{i(x)} - C_i\right] = D_i \frac{dC_i}{dX} \qquad \text{I.31}$$

Par intégration on obtient :

$$J_p \int_0^{\sigma} dX = D_i \int_{c_m}^{c_p} \frac{dC_i}{[C_{i(x)} - C_i]} \quad \text{I.32}$$

Aux limites, on suppose que :

A x=0, $C_{i(x)} = c_m$

x= σ, $C_{i(x)} = c_p$

$$J_p = \frac{D_i}{\sigma} ln[\frac{c_m - C_i}{c_p - C_i}] \quad \text{I.33}$$

Supposant que K est le facteur de passage dans la membrane (du soluté)

$$K = \frac{D_i}{\sigma} \quad \text{I.34}$$

Pour le régime turbulent :

Le nombre de Sherwood est obtenu par l'équation I.35 (Metaiche 2006).

$$Sh = \frac{K\, d_h}{D_i} = \alpha_1 \, Re^{\alpha_2} \, Sc^{\alpha_3} \quad \text{I.35}$$

Où :

Re est le nombre de Reynolds, donné par l'équation I.36

$$Re = \frac{d_h U_i}{\mu} \quad \text{I.36}$$

Sc est le nombre de Schmidt, donné par l'équation I.37 (Metaiche 2006).

$$Sc = \frac{\mu}{\rho\, D_i} \quad \text{I.37}$$

d_h est le diamètre hydraulique (m) ;

U_i est la vitesse linéaire (m/s) ;

ρ indique la masse volumique du fluide (Kg/m^3) ;

μ représente la viscosité du fluide (Pa. s) ;

α_1, α_2 et α_3 sont les coefficients expérimentales.

Pour le régime turbulent :

$$Sh = \frac{K\, d_h}{D_i} = \alpha_1 \left[Re \, \frac{d_h}{L} \right]^{\alpha_2} \mathrm{Sc}^{\alpha_3} \qquad \text{I.38}$$

Où : L est le chemin intérieur franchi par le liquide (m).

I.6.6 Modèles de colmatage

L'ensemble des phénomènes intervenant dans la modification des propriétés filtrantes d'une membrane est connue sous le nom du colmatage, ou bien, c'est l'ensemble des phénomènes qui augmentent la résistance de la membrane au passage des effluents.

En situation normale (sans colmatage), le débit volumique du perméat s'écrit (Metaiche 2006).

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu\, R_m} \qquad \text{I.39}$$

μ est la viscosité (Pa. s) et R_m représente la résistance hydraulique (m^{-1}).

En cas de colmatage, une autre résistance s'ajoute à la résistance initiale (connue par résistance supplémentaire) et par conséquent, la relation du débit volumique s'écrit comme suite (Trettin D.R. 1980, Metaiche 2006).

$$J_p = \frac{\Delta P - \Delta \Pi}{\mu\, (R_m + R_s)} \qquad \text{I.40}$$

R_s est la résistance supplémentaire résultante de l'adsorption R_a, au dépôt formé sur la membrane R_d et à la polarisation de concentration R_{po} (Maurel A. 1998, Metaiche 2006).

$$R_s = R_a + R_d + R_{po} \qquad \text{I.41}$$

I.7. Performances d'une membrane

Comme pour tous les matériaux, le choix d'une membrane par rapport à d'autres est basé sur plusieurs critères. Cette partie présente un récapitulatif des critères qui influencent ce choix.

I.7.1 Sélectivité

Elle est définie comme le taux de la rétention (rejet) d'un constituant (espèce) dans la membrane, elle présente la concentration retenue par la membrane par apport à la concentration initiale dans la solution d'alimentation (Métaiche 2006).

Le taux de la rétention d'un constituant "i" est donné par l'équation I.2 (Ahoulé 2016).

$$R_i = 100 * (1 - \frac{C_{P,i}}{C_{A,i}}) \quad \text{I.2}$$

Où :

$C_{P,i}$, $C_{A,i}$ représente la concentration du soluté i dans le perméat et l'alimentation, respectivement. La concentration peut être exprimer en (mg/l).

I.7.2 Perméabilité

C'est le flux volumique du perméat qui traverse la membrane par apport une unité de surface de celle-ci. Elle présente la productivité de la membrane, elle est exprimée par la densité de flux de perméat, la relation du flux est donnée par l'équation I.1 (Camille 2008, Métaiche 2006).

$$J_V = \frac{Q_P}{A_M} \quad \text{I.1}$$

Q_P est le début du perméat (m^3/s) et A_M indique la superficie de la membrane. J_V est donnée par [$m^3/ (m^2.s)$] ou bien [$L.m^{-2}.s^{-1}$].

I.7.3 Conversion

C'est le ratio entre le flux volumique passe par la membrane et le flux d'alimentation, la conversion. Elle peut être présentée par deux facteurs ; soit par le taux de conversion (Y) dans les cas des procédés d'osmose directe ou inverse ou dans les procédés de traitements des eaux sans recirculation du flux ; soit par le facteur de réduction volumique (FVR) dans les cas de procédés alimentaires et agricoles, où une partie de perméat est recyclée (Camille 2008, Métaiche 2006).

I.7.4 Résistivité

Vu que les membranes sont en contact avec des effluents ayant différents caractéristiques, une meilleure membrane est celle qui résiste à l'agressivité des effluents dus à la pression, la température et le pH. A cet effet, chaque membrane doit être mise en conditions limites pour s'assure une bonne fonctionnalité (Métaiche 2006).

I.7.5 Durée de vie

La nature de la composition d'une membrane (céramique, organique, inorganique, , etc), les exigences de travail et la nature des effluents affectent la durée de bon fonctionnement d'une membrane (durée de vie), qui est définie par la période au-delà elle n'est plus performante (dégradation de l'état, usure) (Métaiche 2006).

I.8. Interactions membrane-soluté

Dans les procédés membranaire, la prédiction des propriétés de séparation est difficile en raison de la présence de différentes interactions entre les composants du système (membrane, soluté et solvant). En particulier, tous les modèles cités en dessus, sont limités par la prédiction de la densité du flux ou du soluté pour les molécules organiques (Burghoof et al. 1980, Camille 2008). De ce fait, les interactions peuvent affecter la rétention des molécules (molécules organiques en particulier) sont récapitulés en trois catégories : l'encombrement stérique, répulsion électrostatique et les interactions hydrophobe/adsorption (Altalyan et al. 2016, Camille 2008, Ammi 2016).

I.8.1. Encombrement stériques (effet du tamisage)

Elle est attachée directement à la taille moléculaire du soluté d'un côté ainsi qu'au nombre et la géométrie des pores des membranes d'autre côté. Yangali-Quintanilla et al. 2010a ; Dolar et al. 2011, ont discuté l'impact des propriétés dimensionnels pour la rétention des molécules par les membranes. D'autres auteurs ont également enquêté sur la relation entre la rétention des molécules et les mécanismes d'exclusion de taille entre membranes -solutés (Kiso et al. 2001a ; Ozaki et al. 2002 ; Schafer et al. 2003 ; Kimura et al. 2004 ; Nghiem et al. 2004 ; Yangali-Quintanilla et al. 2009b-2010b, Khaouane et al. 2018, Ammi 2016, Ammi et al 2020, Jawad et al 2020) en sélectionnant les descripteurs de taille moléculaire.

I.8.1.1. État physique de la membrane

Les caractéristiques des pores : leur nombre, leurs formes, leur répartition, l'état du surface (la rugosité) sont les propriétés physiques des membranes les plus influant sur la rétention des solutés.

La porosité d'une membrane est déterminée par la taille, la distribution et le nombre de pores effectifs dans la couche active. Pour les membranes perméables, le terme "pore" désigne un intervalle vide dans le polymère permettant le passage du fluide sous l'effet d'une force. Pour

le cas des membranes de type dense, le diamètre de ces intervalles vides est de 0.5 nm, ils sont composés naturellement dans les membranes solides. Aussi, ils sont créés par désordres des chaînes de polymères lors de l'assemblage ou suite à la contraction locale des polymères pendant leur cristallisation. Ces pores peuvent se distinguer selon différentes formes, constituant entre eux un réseau continu d'interconnections. Ils permettent le passage des effluents tous le long de la membrane en captant des particules selon diffèrent critères (taille, interagissant aves les molécules) (Kosutic et al. 2000).

Les indicateurs de porosité de membrane peuvent être le rejet du sel, le seuil de coupure, le diamètre des pores, voire même la nature du polymère formant la membrane, qui sont fourni par le constructeur durant l'expérience.

- **Seuil de rétention "Sc ou MWCO"**

Une membrane est dite avoir un bon seuil de coupure aux conditions données, lorsqu'elle retient les petites molécules à hauteur de 90% jusqu'à 95%. Cette caractéristique est liée à la masse molaire de cette molécule et est exprimée en Dalton (équivalente au poids molaire (gr/mol). Il renseigne l'exploitant sur l'intervalle molaire de fonctionnement de la membrane, mais ne reflète pas précisément son fonctionnement. En effet, la géométrie des molécules joue un rôle additionnel à la masse molaire lors du passage à travers une membrane. De ce fait, il est évident de signaler que cette caractéristique est définie par rapport à une masse molaire bien déterminée (soluté identifié). Ainsi, pour une séparation donnée, avec des conditions fixées, la variation du taux de la rétention d'un soluté par une membrane donnée peut être décrite aux termes de sa masse moléculaire. La figure suivante (I.15) représente le seuil de coupure pour une membrane d'OI (Lanteri et al. 2009, Ammi 2016).

On doit noter qu'il est proportionnel à la masse molaire des solutés retenus, c-à-dire, avec l'augmentation du seuil de coupure, les molécules de petites masses molaires passent à travers la membrane, tandis que pour un seuil faible, elles sont retenues. Cette caractéristique dépend de plusieurs facteurs : la configuration de la molécule à filtrer, la charge de la molécule, le pH du milieu, l'intensité de la force motrice, le flux du solvant (perméat) et la charge membranaire. (, Ammi 2016 ; Anselme et Jacobs 1996).

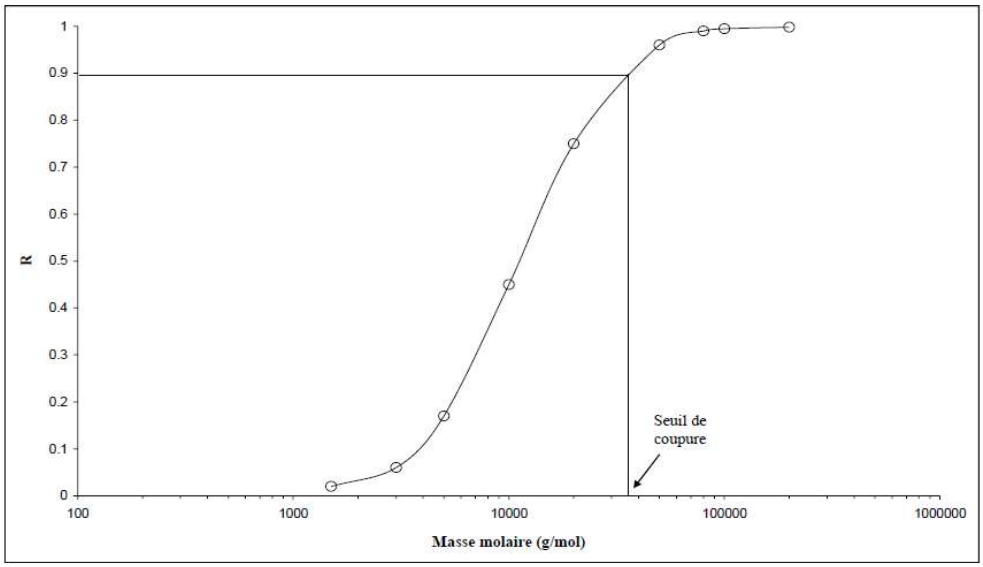


Figure I.15. Détermination du Seuil de coupure pour une membrane (Lanteri et al. 2009, Ammi 2016).

❖ **Rejet des sels (de Chlorure de sodium (NaCl) et Sulfate de magnésium)**

Agenson et al. 2003, ont effectué une recherche sur plusieurs constituants organiques d'une masse molaire variante de 70 à 300 g/mol, ont conclu qu'il y'avait une relation entre la rétention des molécules organiques et le rejet du NaCl, une rétention forte de ces molécules est donnée par les membranes ayant un fort rejet en sel de NaCl. D'autre études ont également établi un lien entre la rétention de certaines molécules organiques et le rejet en NaCl (Kiso et al. 2000 ; 2001a ; Bellona et al. 2004). De ce fait, la rétention de chlorure de sodium, mesuré par le fournisseur dans des conditions bien déterminées, fournit des informations utiles sur la porosité d'une membrane donnée.

Une rétention d'un autre sel (Sulfate de Magnésium) établit une relation entre l'effet de la taille moléculaire et l'effet lié à l'électrostatique du système qui sont dépend initialement à la configuration structurale de la membrane ainsi qu'aux conditions fournies pour la mise en service.

Yangali-Quintanilla et al. 2009b et 2010b, ont montré que pour les membranes ayant un seuil de coupure élevée, l'estimation de la rétention est difficile, cependant, le rejet de sulfate de magnésium peut être plus adapté.

La porosité des membranes était l'objet d'autres études, Kosutic et al. 2000 ont rapporté qu'une liaison entre les performances d'une membrane et sa porosité est existée. Cette porosité,

qui est représenté par la géométrie, la répartition et le nombre des pores dépend essentiellement de leur état. Une membrane (à l'exception des membranes ayant une dureté élevée) voit sa porosité diminuée sous l'effet d'une forte pression et par conséquent la diminution du flux. Le pH, quant à lui, affect les groupes acides en augmentant les diamètres des pores (Berg et al. 1997).

I.8.1.2. Taille moléculaire

Elle indique la géométrie d'une molécule. Elle peut être représentée par différents paramètres apportés à partir de la structure moléculaire, tels que le poids moléculaire, la longueur, la largeur moléculaire, la profondeur moléculaire et la largeur équivalente. Van der Bruggen et al. 1998 ont souligné la relation entre la rétention des molécules organique et leurs paramètres de taille (Ammi 2016).

- **Poids moléculaire**

Le poids moléculaire est une caractéristique simplement obtenue et fournie par les ouvrages, donne une idée sur la taille relative de la molécule, mais il n'a pas de signification quant à la géométrie de la molécule. De ce fait, il n'a pas été exploité pour la modélisation (Van der Bruggen et al. 1998 ; Ammi 2016).

Sadmani 2014b ; Ozaki et Li 2002, ont obtenu des bonnes corrélations pour la modélisation des molécules organiques neutres ou peu polaires. L'accouplement de la géométrie de la molécule avec celle des pores donne de bons résultats (Bellona et al. 2004).

(Berg et al. 1997) ont montré que la rétention des molécules est une fonction de la section et non de la masse molaire. Ils ont trouvé qu'une molécule avec une section faible est moins retenue. Le poids moléculaire est donc considéré comme un paramètre moins significatif par apports aux autres descripteurs (Yangali-Quintanilla et al. 2008, Ammi 2016). Par ailleurs, Ammi et al. 2018 ; Doalr et al. 2012 ; Santos et al. 2006, ont utilisé un autre paramètre pour représenter géométriquement le poids moléculaire, ils ont introduit " diamètre effectif" qui est déterminé par l'équation suivante.

$$d_e = 0.065 * P_m^{0.0438} \qquad \text{I.42}$$

Où :

P_m est le poids moléculaire (g/mol).

❖ **Longueur moléculaire "*Length*"**

La longueur moléculaire (*Length*) est donnée par l'intervalle moléculaire entre deux atomes les plus éloignées (prenant en considération les forces de Van der Waals). Ce segment attachant ces deux atomes est donné comme l'axe- L (Ammi 2016 ; Santos et al. 2006 ; Kiso et al. 1992 et 2001b).

❖ **Largeur moléculaire "*Width*"**

Le plan de l'axe- L défini précédemment est utilisé pour une projection perpendiculaire de la molécule sur ce plan. L'aire du rectangle de la surface minimale enfermant cette projection est noté par (S), la largeur (*Width*) d'une molécule donnée, représentée par cette surface, est définie en tant que la racine carrée de ladite surface (Santos et al. 2006 ; Kiso et al. 1992 ; 2010 ; Ammi 2016). La largeur moléculaire est donnée par l'équation I.43.

$$Width = \frac{1}{2}\sqrt{S_{min}} \qquad \text{I.43}$$

Ou :

S_{min} est la surface minimale.

❖ **Profondeur moléculaire "*Depth*"**

Il est mesuré de la même manière que la largeur, en remplaçant la surface minimale par l'aire du rectangle qui entoure la surface maximale d'une projection perpendiculaire de cette molécule sur le même plan susmentionné. Il est obtenu à partir la formule suivante (Kiso et al. 1992 ; Santos et al. 2006 ; Ammi 2016)

$$Depth = \frac{1}{2}\sqrt{S_{max}} \qquad \text{I.44}$$

Ou :

S_{max} est la surface maximale.

❖ **Largeur équivalente moléculaire "*EqWidth*"**

Il est défini pour une molécule donnée par la valeur de la moyenne géométrique de sa largeur et de sa profondeur. La largeur équivalente est donnée par l'équation suivante (Kiso et al. 1992 ; Santos et al. 2006 ; Linares et al. 2011 ; Ammi et al. 2020).

$$EqWidth = \sqrt{Width * Depth} \qquad \text{I.45}$$

Les paramètres géométriques d'une molécule donnée sont illustrés par la figure I.16

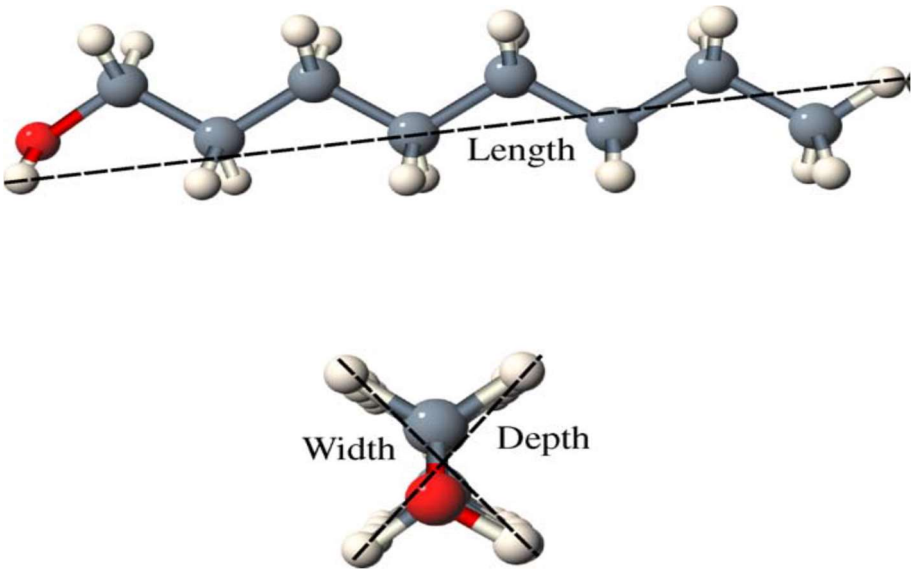


Figure I.16. Paramètres géométriques (Santos et al. 2006 ; Ammi 2016).

I.8.2. Répulsion électrostatique (effet de la charge)

L'électrostatique participe d'une manière importante au mécanisme de transfert, soit en tant que force majoritaire (principale) comme le cas des procédés du gradient électrique, soit en tant que force partielle, comme dans d'autre procédés de séparation membrane où il y'a lieu d'une liaison interactive ou répulsive entre la membrane et le soluté (Van der Bruggen et al. 1998). Elles dépendent de ce qui suit :

I.8.2.1. Charge du soluté

Selon la charge superficielle d'une membrane, il est évident qu'un constituant chargé de co-ions sera facilement retenu, en effet, du phénomène de la répulsion électrostatique, qu'un constituant neutre (Shim et al. 2002). Le respect de l'électro neutralité (phénomène de Donnan) exige que les composés contres-ions soient également retenus (Hilal et al.2004). En générale, la rétention des molécules ionisables est meilleure (Berg et al. 1997 ; Ozaki et al. 2002). Pour les molécules de petites dimensions et chargées (contres-ions), l'attraction électrostatique favorise leur passage, par contre, en cas de molécules grosses, les effets stériques sont plus dominants (Van der Bruggen et al. 1999).

❖ **Influence de pH sur la charge du soluté**

Le pH a une influence directe sur les molécules ionisables, car il affect l'ionisation. En évidence, pour les espèces acides ou bases faibles, leurs charges varient en fonction de pH. En revanche, il n'a pas d'impact sur la rétention des composés non chargés (Kiso et al. 2001b ; Agenson et al. 2003).

I.8.2.2. Charge de la surface

La charge d'une membrane est associée aux groupements fonctionnels du polymère de base où la fixation de différents composés (les ions, les surfactants ioniques, polyélectrolytes ou des macromolécules) chargés en solutions (Elimelech et al. 1994). Sous l'effet de cette charge, l'adsorption des solutés est sélective. Par exemple, dans le cas d'une membrane chargée négativement, comme c'est le cas des membranes d'OI/NF de type thin-film composite (TFC) (Norberg et al. 2007)) l'adsorption des composés chargés négativement est minimale, ce qui entraîne rétention élevée de ces composés. Généralement, cette caractéristique est exprimée par le paramètre potentiel zêta (ζ) (Childress et Desmukh 1998 ; Childress et Elimelech 1996 ; Ozaki et Li 2002 ; Ardhaoui et al. 2003 ; Schäfer et al. 2004 ; Bellona et Drewes 2005).

❖ **Potentiel zêta (ζ)**

Le potentiel zêta, également appelé, potentiel électrocinétique, est généralement considéré comme un substitut adéquat, car il présente le potentiel électrique à l'interface surface -solution (ou bien, couche de Stern-couche diffuse) (Elimelech et. al 1994 ; Ahoulé 2016). Le potentiel zêta varie en fonction du pH et peut s'annuler à une valeur de pH donnée. La valeur du potentiel zêta est mesurée en utilisant l'un des effets qui lié à la force appliquée et à l'état des surfaces (solide et liquide). Ces effets comprennent l'électro sphère, électro-osmose, le potentiel de sédimentation et le potentiel d'écoulement (Ahoulé 2016).

La méthode de potentiel d'écoulement est utilisée dans le cas des membranes planes, telles que, celles de l'OD ou l'OI et NF, de plus, elle est préférable par apport à la méthode de l'électro-osmose à cause des faibles débits d'alimentations utilisées (Elimelech et al. 1994 ; Ahoulé 2016).

❖ **Influence de pH sur la charge membranaire**

Par l'effet de protonation des groupements actifs du polymère de base de la membrane, le pH agisse sur sa charge superficielle (Childress et Elimelech 1996). A un pH élevé (milieu

basique), la présence des [OH^-] conduit à la dissociation des groupements carboxyliques donnant une membrane chargée négativement. Pour un pH faible (milieu acide), l'ionisation du groupement amines sous l'action des [H_3O^+] a lieu, et par conséquent, la membrane est positivement chargée (Ozaki et Li 2002). Au moment où le potentiel zêta est nul, la valeur de pH est appelée point d'ionisation de la membrane (isoélectrique) (Desmukh et Childress 2001).

❖ **Impact de la charge d'alimentation sur la charge superficielle**

Loin de l'impact du pH sur la charge membranaire, cette dernière se repose également sur la composition de la charge d'alimentation ainsi que de la force ionique résultante. En effet, les particules existantes peuvent être interférer la charge superficielle de la membrane. De plus, pour les membranes chargées négativement, une liaison avec les substances cationiques est possible, formant ainsi un écran de charge positive influe sur la rétention des autres molécules (Ardhaoui et al. 2003 ; Bellona et Drewes 2005).

Le phénomène d'écrantage de la charge a été montré par Ricq et al. 1998, lors du passage des molécules à travers les membranes d'ultrafiltration et microfiltration, une élévation de la force ionique entraîne directement une réduction de la charge négative de ces membranes à cause des contres–ions présentes dans la solution d'alimentation.

I.8.3. Interaction hydrophobes/adsorption

La polarité des molécules, leurs aptitudes de former des liaisons d'hydrogène ainsi que leur hydrophobicité sont les paramètres clés de leur adsorption.

I.8.3.1. Hydrophobicité de la membrane

L'hydrophobicité d'une membrane qui mesure sa mouillabilité par l'eau, a un impact sur ses performances. Elle est généralement exprimée par l'angle de contact formée par l'eau sur la surface membranaire (figure I.17) (Ardhaoui et al. 2003 ; Ammi 2016). Différentes méthodes ont été utilisées pour mesurer cet angle, notamment la goutte déposée sur une surface solide, la bulle captive et la méthodologie de lame donnée par Wilhelmy (Gumi et al. 2003). Dans la première méthode, deux situations sont envisagées, si la valeur de α soit supérieure à 90°, la membrane est considérée hydrophobe, tandis que si cette valeur est inférieure à 90° la membrane est qualifiée d'hydrophile (Camille 2008).

Cette notion d'hydrophobicité nous permet d'évaluer la membrane. Pour une structure hydrophile, la membrane est facilement mouillée, favorisant ainsi la perméabilité des

substances. De plus, une faible tendance au colmatage à cause de l'adsorption minimale des composés organiques (Pearce, 2007), pour le traitement des eaux une membrane hydrophile est préférable. Par exemple, dans les procédés d'OI et NF, ce paramètre est généralement situé entre 40° et 70° (Norberg et al. 2007)).

D'autres informations peuvent être retenues lors du calcul de cet angle. En effet, la force capillaire accroît la résistance au mouvement de la goutte, ce qui augmente parallèlement avec la porosité et rugosité de la membrane. Par conséquent, l'angle de contact fournit des formations sur la morphologie membranaire (Gumi et al. 2003).

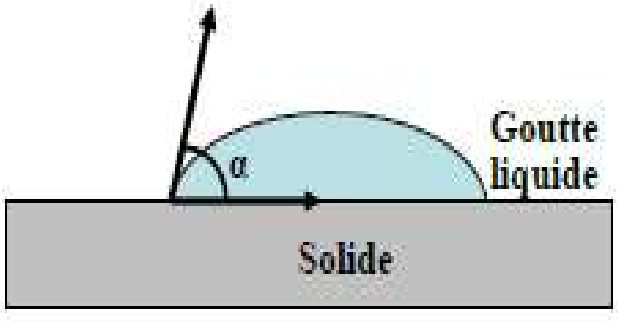


Figure I.17. Méthode de la goutte déposée (Camille 2008).

I.8.3.2. Hydrophobicité des solutés

La rétention des molécules (solutés) dépend également de leur hydrophobicité, elle présente le rapport de sa répartition entre le milieu organique (octanol) et un milieu aqueux (eau). L'hydrophobicité d'un soluté est exprimée par la valeur du logarithme de coefficient de partage octanol-eau ($Logk_{ow}$, log$P$), comme le montre l'équation suivante (Kiso et al. 2001a ; Yangali-Quintanilla et al. 2010b ; Taheran et al. 2016).

$$Logk_{ow} = \log(\frac{C_0}{C_W}) \qquad \text{I.46}$$

Où

C_0 et C_W représentent les concentrations moléculaires dans les couches n-octanol et l'eau respectivement.

(Connell 1989 ; 1990 ; Yangali-Quintanilla et al.2009b) ont donnés une échelle pour évaluer l'hydrophobicité d'une molécule basée sur la valeur de log$P$, avec une valeur de

référence égale à 2. Pour les valeurs supérieures, le soluté est considéré hydrophobe, tandis que pour les valeurs inférieures à 2, la molécule est dite hydrophile.

Ce caractère dépend également du pH pour les molécules ionisables car il est en fonction du pourcentage des particules chargées et non chargées. Par ailleurs, le coefficient de distribution, qui représente le ratio entre les concentrations d'équilibre de l'ensemble des espèces dans les deux phases (organique et aqueuse). Ce coefficient peut être donné par une relation (donnée par les équations I.47 et I.48) entre le coefficient de partage $Logk_{ow}$ et le pKa (Verliefde et al. 2008 ; Ammi 2016).

Dans le cas des acides, on écrit :

$$\mathrm{LogD_{(pH)}} = \mathrm{Log\,k_{ow}} - \log(1 + 10^{(\mathrm{pH-pK\ })}) \qquad \text{I.47}$$

Dans le cas des basses, on écrit :

$$\mathrm{LogD_{(pH)}} = \mathrm{logk_{ow}} - \log(1 + 10^{(\mathrm{pKa-pH})}) \qquad \text{I.48}$$

D'autre facteur s'implique dans ce contexte, notamment la polarité de la molécule. Camille 2008, a montré que les solutés hydrophobes sont généralement apolaires. En conséquence, l'orientation du dipôle s'est basée sur l'effet électrostatique entre la membrane et le dipôle en question, en favorisant son attraction par les sites actifs de la membrane en cas des charges opposées (Van der Bruggen et al. 1998).

I.9. Influence des paramètres opératoires

I.9.1. Pression

L'effet de la pression est proportionnel à la performance des procédés à gradient de pression. En effet, une élévation de la pression engendre une augmentation de la pression efficace exercée, et par conséquent, une augmentation du flux de perméat ainsi que le taux de rétention (Padilla et Tavani 1999 ; Sridhar et al. 2002 ; Lin et Yang 2004 ; Galambos et al. 2004 ; Ammi 2016).

Cependant, d'autres auteurs se sont préoccupés par l'étude de l'impact de la pression sur la productivité d'un procédé membranaire. Kazemi et al. 2013, constatent que lors d'un procédé de microfiltration, le flux diminue à partir une valeur de pression égale à 3.5 bars.

Ikonić et al. 2012, ont remarqué que lors de la séparation de l'amidon, le flux de perméat touche une valeur relative à la pression donnée. De même, Xu et al. 2002, ont approuvé ce

constat pour la filtration de l'alumine. De ce fait, plusieurs hypothèses ont été proposées pour l'augmentation de la pression

- ✓ Modification des structures des dépôts de particules ;
- ✓ L'entrainement des particules à la structure de la membrane en favorisant la formation du colmatage ;
- ✓ Passage des constituants dans les pores en réduisant leurs capacités, et par conséquents, leurs productivités (Mikulášek et al. 2004 ; Ikonić et al. 2012 ; Kazemi et al. 2013 ; Wojciech et al. 2013 ; Romdhan 2014).

I.9.2. Température

L'impact de ce paramètre est dû au changement de viscosité de la solution d'alimentation qui affecte la densité du flux de perméat (Bilstad 1995). Maurel 1998, a montré que cette densité augmente de 3% pour chaque élévation d'un degré Celsius. De plus, la diffusivité à la membrane augmente, ce qui entraîne un taux de rétention plus faible (Girard et Fukumoto 2000).

Le compactage de la membrane à une pression donnée s'augmente avec la température, en raison des changements de sa structure (Maurel 1998). Par conséquent, une bonne membrane est celle qui résiste le mieux à ce phénomène.

I.9.3. Nature du milieu (pH)

Comme mentionné précédemment, l'influence du pH consiste à modifier la charge de la membrane ou du soluté (les sections I.8.2.1 et I.8.2.2) ainsi que sur l'hydrophobicité du soluté (mentionné à la section I.8.3.2).

I.9.4. Débit d'alimentation

Le débit de la solution d'alimentation affecte la nature du régime aux alentours de la membrane. Un accroissement du débit entraîne une élévation de la vitesse linéaire le long de la membrane, favorisant ainsi la turbulence des solutés et par conséquent une faible épaisseur de la zone concentrée en soluté. Cela a tendance de réduire les phénomènes du colmatage qui sont généralement associé généralement par une faible polarisation de la concentration de ladite membrane (Cornelissen et al. 2001).

I.9.5. Concentration dans l'alimentation

Bilstad, 1995, a montré la relation inversement proportionnelle entre la concentration de la solution initiale en soluté et la densité du flux. En effet, cela s'éclaire pour deux raisons. D'une part, l'augmentation de cette concertation entraîne l'accroissement de la pression osmotique en amont de la membrane, ce qui conduit à l'abaissement de la pression efficace (Allègre et al. 2004 ; Camille 2008). D'autre part, elle favorise les phénomènes de colmatage par la précipitation des constituants (Al-wazzan et al. 2003), ce qui entraîne une diminution des performances membranaires (Sridhar et al. 2002).

I.9.6. Taux de conversion

Il présente une relation indirecte avec le flux de perméat. Une élévation du taux entraîne une chute de la densité du flux (Kim et al. 2004). La concentration d'alimentation, le colmatage ainsi que le phénomène de la polarisation de la concentration augmentent également avec le taux de conversion.

En ce qui concerne le phénomène du colmatage, il est préférable de fonctionner à des faibles taux de conversion, l'avantage de travailler avec des valeurs élevées du taux de conversion est l'optimisation énergétique (diminution) (Maurel et al. 1998).

I.10. Procédés particuliers

Plusieurs auteurs ont déclaré que les membranes d'osmose sont les plus demandées à l'échelle commerciale, en raison de leur diversité d'utilisation, leur développement et de l'efficacité qu'elle offre par les procédés d'osmose inverse (Ahoulé 2016 ; Ammi 2015).

Aussi, le mécanisme de l'osmose à travers les matériaux naturels a été étudié depuis longtemps. Cependant, à l'échelle synthétique, une attention particulière a été accordée à partir des années 1960.

Comme mentionné précédemment, au cours des dernières décennies, différentes applications de l'osmose directe et inverse ainsi que de la nanofiltration ont été envisagées à cause du développement de la science des membranes (Cath et al. 2006).

Dans cette section, nous discuterons sur ces deux procédés, de leurs applications ainsi que de leurs privilèges et inconvénients.

I.10.1. Osmose Inverse et Nanofiltration

I.10.1.1 Définitions et principes de fonctionnement

L'osmose inverse est une technique de filtration tangentielle, elle repose sur la séparation sélective d'un solvant, généralement l'eau en raison de la perméabilité sélective d'une membrane dense (Fell 1995).

- Elle est similaire au phénomène naturel de l'osmose (osmose directe) où le transférer du solvant s'effectué lorsque on met en contact deux solutions, l'une diluée et l'autre concentrée par le biais d'une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration.
- Au fur et à mesure que l'équilibre de la concentration s'établit, le transfert du solvant s'arrête.
- Pendant le transfert du solvant sous l'effet d'une différence de concentration, une pression est produite progressivement sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant transféré diminue également, et tend vers une valeur nulle (arrêt forcé) en raison de l'égalité à la pression osmotique (gradient de la concertation) de deux solutions.
- Lorsque la pression exercée dépasse la valeur d'équilibre (pression osmotique), le flux s'inverse (transfert du flux du côté plus concentré vers le moins concentré). On parle alors du phénomène d'osmose inverse (figure I.18).

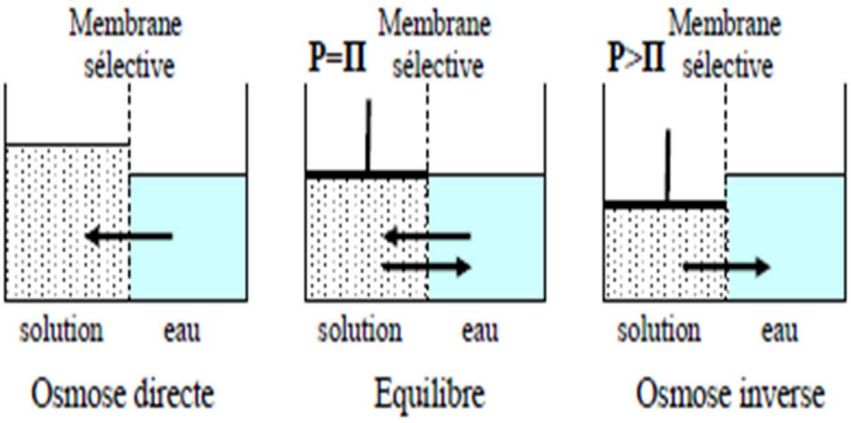


Figure I.18. Principe des phénomènes d'osmose (directe et indirecte) (Camille 2008).

En cas d'une solution diluée, qui est considérée comme une solution idéale thermodynamiquement, la pression osmotique de cette solution est obtenue à partir l'équation de Van't Hoff (Camille 2008) :

$$\pi = \mathrm{CRT} \qquad \text{I.49}$$

π est la pression osmotique de la solution (Pa) ;

C représente la concentration ($mol.m^{-3}$)

R est le coefficient du des gaz parfait (8.31 J $mol^{-1}K^{-1}$)

T est la température (K).

À l'échelle de taille des pores, la technique de **nanofiltration** est une méthode intermédiaire entre l'osmose et l'ultrafiltration. Elle est destinée pour retenir les molécules de faible poids moléculaire ainsi que les ions divalents sans aucun impact sur son affinité vis à vis les ions monovalents (Hong et Elimelech 1997 ; Ammi 2016) :

Elle est caractérisée à l'échelle industrielle par :

- une pression de service variée entre 10 et 40 bars,
- le diamètre des pores d'ordre1 nm,
- la capacité de traitement est de 50 à 100 l.$h^{-1}m^{-2}$.

Ces membranes sont classiques obtenues par la méthode consistant à greffer les membranes par des groupements de types hydrophile avec une charge négative. Cette technique a montré son efficacité pour la purification des eaux permettant l'élimination simultanée des ions divalents (Ca^{+2},Mg^{+2}) et quelques composés organochlorés. Les sels ionisés multivalents comme le magnésium, le calcium, l'aluminium et les sulfates ainsi que les molécules organiques non ionisées avec un poids moléculaire qui dépasse 250 g/mol sont fortement captés (retenus). Les seuils de coupure de ces membranes se situent généralement entre 300 et 1000 g/mol (Hong et Elimelech 1997).

I.10.1.2. Applications des procédés d'OI et NF

Les procédés OI et NF sont utilisés dans différents secteurs industriels pour diverses applications. Le tableau suivant récapitule leurs principales applications.

Tableau I.3. Etat récapitulatif des applications de l'OI et NF.

Application	Références
Industries diverses : ▪ Récupération des métaux ; ▪ Traitement de surface ; ▪ Textile ; ▪ Peinture ; ▪ Métallurgie (régénération des résines). ▪ Papeterie ;	(Nielsen 1995 ; Kimura et al. 2009 ; Comerton et al. 2008 ; Metaiche 2014 ; Ravikumar et al. 2014 ; Acero et al. 2016 ; Fabiani et al. 1996 ; Into et al. 2004).
Industries agro-alimentaires : ▪ Filière œnologique ; ▪ Lactosérum ; ▪ Recyclage des protéines ; ▪ Recyclage des protéines ; ▪ Traitement des effluents ; **Industrie pharmaceutique et biotechnologique** ➢ Synthèse d'alcaloïdes d'opium. ➢ Sérums, principes actifs, antibiotique ; ▪ Engrais Azotés ; ▪ Production des huiles végétales ; ▪ Production des alcools ;	(Alkhatim 1998 ; Yangali-Quintanilla et al. 2010b et 2009b ; Shahmansouri et al. 2013 ; Metaiche 2014 ; Sadmani et al. 2014a et 2014b ; Noworyta et al. 2003 ; Madaeni et Mansourpanah 2003).
Production de l'eau potable, dessalement, saumure et station de traitement des eaux usées : ▪ Elimination des nano polluants organiques et des particules, l'adoucissement et déminéralisation ▪ STEP (Stations d'épuration des eaux usées) ➢ Elimination NH4NO3 ; ➢ Elimination des polluants organiques ; ▪ Traitement de l'eau du pétrole ;	(Alkhatim 1998 ; Marty1999 ; Abdel-Jawad et al. 2002 ; Abbas et El Bastaki 2005 ; Metaiche 2014 ; Ricci et al. 2015 ; Donghan et al. 2016 ; Murray-Gulde et al. 2003).

I.10.1.3. Privilèges et obstacles des procédés d'osmose inverse et nanofiltration

Comme tous autres procédés, l'OI et NF ont des avantages et des inconvénients liés à l'exploitation, à l'investissement et à leur maintenance.

Le tableau I.4 regroupe l'ensemble de leurs avantages et inconvénients.

Tableau I.4. Avantages et inconvénients des procédés d'OI et NF (Ammi 2016 ; Kim et al. 2004 ; Maurel et al. 1998 ; Aptel et Buckley 1996).

Avantages	Inconvénients
▪ Fonctionnent avec un taux de conversion élevé (plus de 55 %) ; ▪ La consommation énergétique est d'ordre de 3 à 5 Kwh/m^3 ; ▪ Faible budget d'investissement ; ▪ Mise en œuvre dans une durée réduite. ▪ Travail avec des conditions opératoires ambiante, et par conséquent, une faible dégradation moléculaire ; ▪ Sans l'utilisation des réactifs chimiques (procédés physique) comme l'utilisation des agents d'extraction (sources de pollution).	▪ les pressions appliquées sont relativement élevées ; ▪ Sensibilité à la qualité de l'alimentation ; ▪ Personnel qualifié est indispensable. ▪ Difficulté à l'exploitation, en particulier, au cours de prétraitement ; ▪ Durée de vie maximale d'une membrane d'OI/NF est de 7 ans, ce qui entraîne une élévation du coût de la maintenance ; ▪ Rapport Prix /qualité (une bonne membrane donnée avec des prix très élevés ; ▪ changement des caractéristiques de la membrane (perméabilité et sélectivité) lors du colmatage ; ▪ Colmatage facile des membranes en cas des effluents de mauvaise qualité ; ▪ Prétraitement est nécessaire pour la protection de membrane ; ▪ Présence du phénomène de la polarisation de la concentration ; ▪ Nettoyage des membranes difficile.

I.10.2. Osmose Directe

I.10.2.1 Définitions et principes de fonctionnement

Lorsque on sépare deux compartiments contiennent même volume d'une solution diluée d'un côté et une autre concentrée avec un soluté à l'autre côté, par une membrane semi perméable, la diffusion du solvant se fait naturellement, ce phénomène est appelé l'osmose directe.

L'existence d'une différence de la concentration (potentiel chimique) entre les deux parties de la membrane d'osmose directe génère une pression osmotique provoque le passage du solvant du milieu dilué vers le concentré.

Les équations de la thermodynamique chimique expriment que cette pression est liée à l'activité du solvant. Pour le cas de l'eau, elle est donnée par l'équation I.50 (Axel. 2011).

$$\mathrm{RT}\ln(a_{eau}) = -\pi\,\overline{V} \qquad \text{I.50}$$

Ou ; a_{eau} est l'activité de l'eau ; π représente la pression osmotique (bar) ;$\overline{V}$ est le volume molaire de l'eau (m^3. mol^{-1}) ; R est le coefficient des gaz parfait (8.31 m^3 Pa $mol^{-1}K^{-1}$) et T est la température (K).

Pour les solutions diluées, elle peut être déterminée par la molarité de la solution, elle est exprimée par la relation de Van 't Hoff citée par avant (I.49) pour les solutions neutres, la relation encas d'une solution électrolyte, elle est donnée par (Axel. 2011).

$$\pi = i\,\mathrm{CRT} \qquad \text{I.51}$$

i est le nombre d'ions dissociées en solution

Les deux relations (I.49 et I.51) sont utilisées pour des solutions diluées où la concentration molaire ne dépasse pas 1M.

Le schéma suivant représente la relation entre la pression osmotique et la pression appliquée ainsi que, entre les deux procédés d'osmose directe et osmose inverse.

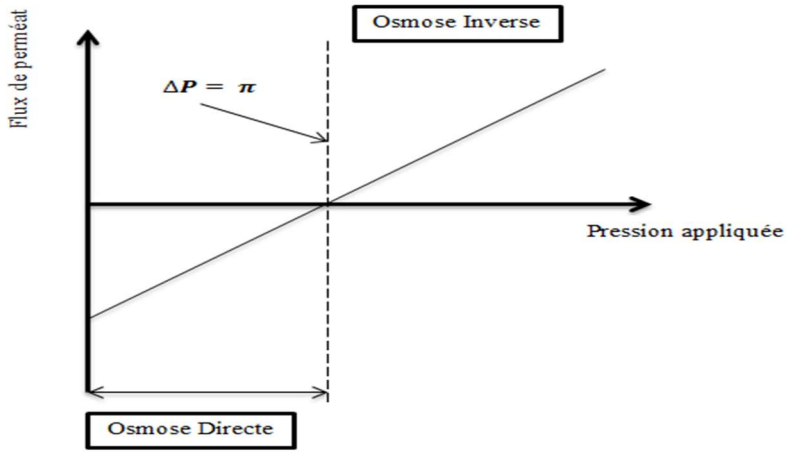


Figure I.19. Relation entre l'osmose directe et inverse (Axel. 2011).

Le flux de perméat (eau) dans le procédé d'osmose directe (figure I.20) peut être décrit selon l'expression suivante (A. Achilli et al. 2009)

$$J_p = A\left(\pi_{D,b} - \pi_{A,b}\right) \qquad \text{I.52}$$

Où : A est le coefficient de la perméabilité $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$

$\pi_{D,i}$ représente la pression osmotique de la solution de soutirage

$\pi_{A,i}$ est la pression osmotique de la solution d'alimentation.

Cette équation suppose que la membrane d'OD utilisée est idéalement imperméable à la solution d'aspiration utilisée. En outre, elle décrit le flux d'eau seulement en l'absence du phénomène de la polarisation de la concentration (A. Achilli et al. 2009).

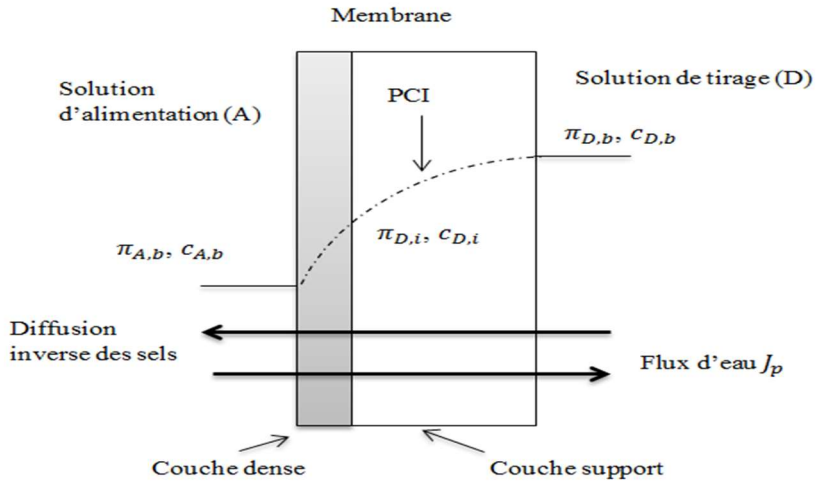


Figure I.20. Polarisation de concentration Interne (PCI) (A. Achilli et al. 2010).

McCutcheon et all. ont dérivé une expression qui modifie l'équation précédente pour inclure l'effet de la polarisation de concentration interne (PCI) dans les applications de l'OD (équation 1.53).

$$J_p = A(\pi_{D,i}\, exp(-J_p k) \qquad \text{I.53}$$

Où : $exp(-J_p k)$ c'est le module de polarisation de concertation interne, il est calculé par l'équation I.54 (Loeb et al. 1997).

$$exp(-J_p k) = \frac{\pi_{D,i}}{\pi_{D,b}} = \frac{c_{D,i}}{c_{D,b}} \qquad \text{I.54}$$

k est la résistivité du soluté pour la diffusion dans la couche support, il est donné par l'équation I.55 (A. Achilli et al. 2010).

$$k = \frac{t\tau}{D\varepsilon} \qquad \text{I.55}$$

Où : $t, \tau\ et\ \varepsilon$ sont l'épaisseur, tortuosité et la porosité de la couche support, représentent la membrane et peut donner par le S, l'équation I.56 peut s'écrit :

$$k = \frac{S}{D} \qquad \text{I.56}$$

D est le coefficient de diffusion de la solution de soutirage.

I.10.2.2 Facteurs importants pour l'OD

- **Solution de soutirage**

Comme discuté précédemment, le choix de la solution de soutirage a un impact direct sur le flux d'eau. Une solution avec une pression osmotique plus élevé augmente le flux d'eau. La pression osmotique de la solution dépend de la nature et la concertation du soluté, le tableau suivant résume les pressions osmotiques de différentes solutions osmotiques (A. Achilli et al. 2010).

Tableau I.5. Valeurs des pressions osmotiques pour différentes concentrations de la solution de soutirage.

Solution	Concentration en g/l (M ou mol/l)	Pression osmotique (bar)	Références
NaCl	35.2 (0.60)	28	A. Achilli et al. 2010
$CaCl_2$	43.8 (0.39)	28	
$MgSO_4$	141.3 (0.57)	28	
$MgCl_2$	34.2 (0.34)	28	
Glucose ($C_6H_{12}O_6$)	204.1 (1.13)	28	

D'autres considérations pour la sélection des solutions de soutirage appropriées sont les suivantes : le soluté doit être soluble dans l'eau, il doit être solide à la température et à la pression ambiantes. Il doit pouvoir être manipulé en toute sécurité, et son coût doit être suffisamment faible pour assurer la viabilité économique du processus (A. Achilli et al. 2010).

- **Polarisation de la concentration interne (PCI)**

Ce phénomène se produit lorsque des solutés s'accumulent ou s'épuisent proche de la surface membranaire. Pour le cas des membranes d'OD asymétriques qui sont formées par une couche dense assemblée avec une autre poreuse (couche support), elle se produit extérieurement au niveau des interfaces solution-membrane d'alimentation ainsi que d'aspiration, et intérieurement dans la couche de support poreuse de la membrane (McCutcheon et al. 2006).

Plusieurs études récentes ont établi que la polarisation de concentration interne est un facteur majeur limitant le flux d'eau dans les processus membranaires osmotiques (McCutcheon et al. 2006).

Il est admis que la polarisation de concentration interne est influencée par la morphologie structurelle (épaisseur, tortuosité et porosité) de la couche support de la membrane. Cependant, il n'y a pas unanimité quant à savoir si la polarisation de concentration interne est influencée par le coefficient de diffusion de la solution de soutirage (McCutcheon et al. 2006 ; A. Achilli et al. 2010).

McCutcheon et Elimelech ont amélioré un modèle initialement développé par (Lee et al. 1981) dans lequel le coefficient de diffusion de la solution et les caractéristiques de la couche de

support de la membrane contribuent à la polarisation de la concentration interne. En revanche, Tan et al. 2008, recommandent que seules les propriétés de la membrane influencent le flux d'eau. Dans les deux études, le NaCl a été la seule solution de soutirage évaluée et, par conséquent, il a été impossible de déterminer d'une manière décisive le rôle du coefficient de diffusion de la solution de soutirage (Tan et al. 2008 ; McCutcheon et al. 2006).

- **Re-concentration de la solution de soutirage**

Un autre critère important dans certaines applications d'OD est la disponibilité d'un processus approprié pour une reconcentration efficace de la solution de soutirage après dilution. Le processus de reconcentration devrait permettre une récupération élevée de la solution de soutirage pour minimiser les pertes, être abordable et être en mesure de produire d'une eau de bonne qualité (Achilli et al. 2010).

Par exemple, lorsqu'on considère l'OD comme un procédé de produire de l'eau potable, on exige que les solutés d'aspiration ne se retrouvent pas dans l'eau produite en finalité. Si des concentrations en traces de ces solutés sont présentes, elles doivent être inférieures aux concentrations maximales admissibles pour les contaminants dans l'eau potable (Achilli et al. 2010).

I.10.2.3 Applications de l'osmose directe

L'OD est un procédé relativement récente comparé à l'osmose inverse qui a déjà 60 ans d'histoire et une expérience de milliard de mètres cubes traités. Néanmoins, elle est utilisée à l'échelle industrielle, pour le traitement des eaux usées, le traitement des liquides alimentaire au niveau de l'industrie agro-alimentaires, la concentration de la lixiviation de décharge, la purification de l'eau en situations d'urgence, et également dans le contrôle des drogues dans l'organisme (Cath et al. 2006).

I.10.2.4 Avantages et inconvénients de l'osmose directe

Les principales prérogatives de l'utilisation du procédé d'osmose directe sont qu'il fonctionne à des pressions hydrauliques faibles ou nulles, qu'il a un rejet élevé d'un large éventail de contaminants et qu'il peut avoir une propension à l'encrassement de la membrane plus faible que les procédés à membrane entraînée par pression. Étant donné que la seule pression impliquée dans le processus d'OD est due à la résistance à l'écoulement dans le

module de membrane (quelques barres), l'équipement utilisé est très simple et le support de membrane est moins problématique. (Holloway et al. 2005).

En outre, pour l'industrie alimentaire et pharmaceutique, l'OD a l'avantage de concentrer le flux d'alimentation sans nécessiter de pressions ou de températures élevées pouvant nuire à la solution d'alimentation. Pour les applications médicales, ce procédé peut aider à la libération lente et précise de médicaments qui ont une faible biodisponibilité en raison de leur solubilité ou perméabilité limitées (Bhatt et al. 2004).

L'obstacle majeur de l'osmose directe réside dans le fait de la solution de soutirage, qui présente une pression osmotique, élevée peut engendrer un flux d'eau important, en plus de nécessiter une température relativement élevée pour la séparation de l'eau et la solution de soutirage (Achilli et al. 2010).

I.11. Conclusion

Les procédés membranaires sont plus en plus étudiés en raison de leurs efficacités et de leurs fiabilités, il existe différents types de procédés dépendent essentiellement de la force motrice utilisée.

La compréhension des procédés membranaires repose sur l'utilisation des modèles utilisés, qui sont basés sur des phénomènes présents à l'intérieur du système membrane-soluté-solvant. Il est évident de signaler que l'ensemble des modèles précédemment présentés ont leurs limites, en particulier, la rétention des molécules organiques, en raison de présence de plusieurs interactions entre les composants du système (membrane et soluté), ainsi que la coexistence de plusieurs phénomènes à la fois.

En effet, la rétention des MO par les membranes s'appuie sur plusieurs éléments liés à la membrane utilisée (la structure, la charge, l'hydrophobicité), au soluté lui-même (sa géométrie, sa charge, sa polarité) ainsi qu'aux paramètres opératoires, notamment, le pH, la pression, le taux de récupération et la température.

Les principales catégories des interactions produites dans le système considéré sont stériques, électrostatiques et dépend également au caractère d'hydrophobe/hydrophile.

Références

Abbas A. et Al-Bastaki N. (2005)."Modeling of an RO water desalination unit using neural networks". Chemical Engineering Journal. 114 (1): 139–143.

Abdel-Jawad M., Al-Shammari S. et Al-Sulaimi J. (2002). "Non-conventional treatment of treated municipal wastewater for reverse osmosis". Desalination. 142 (1): 11-18.

Abu Tarboush B. J., Rana D., Matsuura T., Arafat H. A., et Narbaitz R. M. (2008). "Preparation of thin-film-composite polyamide membranes for desalination using novel hydrophilic surface modifying macromolecules". Journal of Membrane Science, 325(1), 166-175.

Acero J. L, Benitez F. J., Francisco J. R. et Fernando T. (2016). "Micropollutants removal from retentates generated in ultrafiltration and nanofiltration treatments of municipal secondary effluents by means of coagulation, oxidation, and adsorption processes". Chemical Engineering Journal. 289: 48–58.

Achilli A., Cath T. Y., et Childress A. E. (2010). "Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications". Journal of membrane science, 364(1-2), 233-241.

Achilli A., Cath T. Y., Marchand E. A., et Childress A. E. (2009). "The forward osmosis membrane bioreactor: A low fouling alternative to MBR processes". Desalination, 239(1-3), 10-21.

Agenson K. O., Oh J. I. et Urase T. (2003). "Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process". Journal of Membrane Science. 225 (1-2): 91-103.

Ahoulé Dompé Ghizlane Maxime. 2016."Performance comparative des techniques de nanofiltration et osmose inverse pour le traitement de l'eau de consommation contaminée à l'arsenic à Burkina Faso". Thèse de doctorat, université de Montpelier.

Allègre C., Moulin P., Maisseu M., et Charbit F. (2004). "Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents". Desalination 162: 13-22.

Alkhatim H. S. (1998)."Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes". Desalination. 119 (1-3): 177-183.

Altalyana N., Jonesa B., Bradda J., Nghiemb L. D. et Alyazichia Y. M. (2006)."Removal of volatile organic compounds (VOCs) from groundwater byreverse osmosis and nanofiltration". Journal of Water Process Engineering. 9: 9-21.

Al-Wazzan Y., Safar M., Ebrahim S., Burney N., Mesri A. (2002). "Desalting of subsurface water using spiral-wound reverse osmosis (RO) system: technical and economic assessment". Desalination 143 (1): 21-28.

Ammi Y. (2016). "Modélisation de phénomènes de transport lors de l'Osmose Inverse". Thèse de doctorat. Université de Médéa. Médéa. Algérie.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S., (2020). "A comparison of "neural networks and multiple linear regressions" models to describe the rejection of micropollutants by membranes". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske 69 (3-4) 111-127. Doi: https://doi.org/10.15255/KUI.2019.024

Amor Z., Bariou B., Mameri N., Taky M., Nicolas S., et Elmidaoui A. (2001). "Fluoride removal from brackish water by electrodialysis". Desalination, 133 215-223.

Annane K. (2015). "Extraction et transport des ions de cadium (II) par membranes d'affinité dans des dispositifs microfluidiques". Thèse de doctorat. Université de Mouloud Mammeri. Tizi-Ouzou. Algérie.

Anselme C. et Jacobs E. P. (1996). "Ultrafiltration, In: Water Treatment Membrane Process". Chapitre 10, McGraw-Hill: 88.

Arous O. (2005). "Elaboration et caractérisation de nouvelles membranes à sites complexants fixes. Thèse de Doctorat, USTHB. Algérie.

Ardhaoui M., Cherichi H., Ognier S. et Ghoul M. (2003)."Caractérisation des propriétés de surface des membranes de nanofiltration: développement d'un outil d'aide à la décision". Récents Progrès en Génie des Procédés 90 (SFGP 2003, St Nazaire): 32-39.

Aptel Ph. et Buckley C. A. (1996). "Categories of membrane operations, In: Water Treatment Membrane Process ". Chapitre 2, McGraw-Hill: 24.

Axel Ettori. (2011). "Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse". Thèse de doctorat. Université de Toulouze. France.

Bacchine P (2008). "Principes de base des Technologies à Membranes". Hal open science.

Baker R. W. (2004). "Memebrane Technology and application". 2nd ed, John Wiley and Sons Chichester: 287-295.

Bellona C., Drewes J. E., Xu P. et Amy G. (2004). "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review". Water Research. 38 (12): 2795-2809.

Bellona C. et Drewes J. E. (2005). "The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes". Journal of Membrane Science. 249 (1): 227-234.

Berg P., Hagmeyer G. et Gimbel R. (1997). "Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration". Desalination. 113 (2-3): 205-208.

Bhardwaj N., et Kundu S. C. (2010). "Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique". Biotechnology advances, 28(3), 325-347.

Bhatt P.P. (2004)."Osmotic drug delivery systems for poorly soluble drugs, PharmaVentures Ltd., Oxford, UK, http://www.shirelabs.com/ news/11 30 04.pdf.

Bilstad T. (1995). "Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis". Journal of Membrane Science. 102: 93-102

Bouchareb A (2019). "Etude théorique et expérimentale de dessalement de l'eau sâumetre". Thèse de doctorat. Université de Bouira. Algérie

Boucif N. (2012). "Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique". Thèse de doctorat. Université de Lorraine. France.

Burghoff H. G., Lee K. L., et Pusch W. (1980). "Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute-membrane interactions". Journal of Applied Polymer Science 25: 323-3477, cité par Williams 1999.

Cadotte J. E., Petersen R. J., Larson R. E., et Erickson E. E. (1980). "A new thin-film composite seawater reverse osmosis membrane". Desalination, 32, 25-31.

Camille Sagne. (2008). "Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse". Thèse de doctorat. École nationale supérieure de chimie de Montpellier. Montpellier. France.

Cath T. Y., Childress A. E., et Elimelech M. (2006). "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". Journal of membrane science, 281(1-2), 70-87.

Cath T. Y., Childress A. E., et Elimelech M. (2006). "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". Journal of membrane science, 281(1-2), 70-87.

Charcosset C. (2012). "Principles on membrane and membrane processes" in Membrane Processes in Biotechnologies and Pharmaceutics. Amsterdam, Elsevier, 1–41.

Childress A. E. et Desmukh S. S. (1998). "Effects of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes". Desalination. 118 (1-3): 167-174.

Childress A. E. et Elimelech M. (1996). "Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes". Journal of Membrane Science. 119 (2): 253-268.

Comerton A. M., Andrews R. C., Bagley D. M. et Hao C. (2008). "The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties". Journal of Membrane Science. 313: 323–335.

Connell, D. W. (1989). "Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds". CRC Press: 75–110.

Connell D. W. (1990). "Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds". CRC Press. Boca Raton, FL: 75-110.

Cornelissen E. R., Sijbers P., Van den Berkmortel H., Koning J., De Wit A., De Nil F. et Van Impe J. F. (2001). "Reuse of leachate waste-water using MEMBIOR technology and reverse osmosis". Membrane Technology. 136: 6-9.

Cui Z. F., Jiang Y., et Field R. W. (2010). "Fundamentals of pressure-driven membrane separation processes. Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, Butterworth–Heinemann", Elsevier, UK, 12.

Desclaux S., Remigy J.-C., (2013). "Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules". Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind.

Desmukh S. S. et Childress A. E. (2001). "Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry". Desalination. 140 (1): 87-95.

Dijk J. C. (2008). "The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration". Journal of Membrane Science. 322 (1): 52–66.

Dolar D., Ana V., Danijela A. et Kresimir., K. (2011). "Effect of water matrices on removal of veterinary pharmaceuticals by nanofiltration and reverse osmosis membranes". Journal of Environmental Sciences. 23 (8): 1299–1307.

Dolar D., Ignjatic Zokic T., Kosutic K., Asperger D. et Mutavdzic Pavlovic D. (2012). "RO/NF membrane treatment of veterinary pharmaceutical wastewater: comparison of results obtained on a laboratory and a pilot scale Environmental science and pollution". Research International. 19 (4) :1033-1042.

Drouiche N., Mahmoudi H., Mameri N., Lounici H., et Ghaffour N. (2006). "Utilization of electrodialysis for the regeneration of granular activated carbon packed in beds saturated with H2S". Desalination, 200 629–631.

Drioli E., et Giorno, L. (2009). "Membrane opérations : innovative separations and transformations". Wiley-VCH.

Donghan G., Yuhong D. et Ruiliang Y. (2016). "Performance analysis of an organic Rankine cycle for a reverse osmosis desalination system using zeotropic mixtures". Desalination. 381: 38–46.

Elimelech M., Chen W. H., et Waypa, J. J. (1994). "Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer". Desalination, 95(3), 269–286.

Fabiani C., Pizzichini M., Spadoni M., et Zeddita G. (1996). "Treatment of waste water from silk degumming processes for protein recovery and water reuse". Desalination 105: 1-9.

Fane A. G., Tang C., et Wang R. (2011)."Membrane technology for water : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, and reverse osmosis". Treatise on Water Science, 301-335.

Fell C. J. D. (1995). "Reverse Osmosis in: Membrane Separations Technology. Principles and applications". Noble R. D., Stern S. A. New York, Elsevier: 113-142.

Força S. M. L., Yoshida I. V. P., Nunes S. P. (1999). "Organic–inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane". Journal of Membrane Science, 159, 197-207.

Galambos I., Molina J. M., Jaray P., Vatai G. et Bekassy-Molnar E. (2004). "High organic content industrial wastewater treatment by membrane filtration". Desalination. 162: 117-120.

Girard B., et Fukumoto L. R. (2000). "Membrane processing of fruit juices and beverages: a review". Critical Reviews in Biotechnology. 20 (2): 109-175.

Gumi T., Valiente M., Khulbe K. C., Palet C. et Matsuura T. (2003). "Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR". Journal of Membrane Science 212 (1-2): 123-134.

Hilal N., Al-Zoubi H., Darwish N. A., Mohammad A. W., et Abu Arabi M. (2004). "A comprehensive review of nanofiltration membranes: Treatment, pretreatment, modelling, and atomic force microscopy". Desalination 170: 281-308.

Hong S. et Elimelech M. (1997). "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes". Journal of Membrane Science 132 (2): 159-181.

Holloway W., Cath T.Y, Dennett K.E., et Childress A.E. (2005). "Forward osmosis for concentration of anaerobic digester centrate, in: Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference and Exposition", Phoenix, AZ.

Ikonić B., Zavargo Z., Šereš Z., Gyura J., et Jokić A. (2012). "Flux improvement during cross-flow microfiltration of wheat starch suspension using turbulence promoter". Separation Science and Technology, 47(7), 972-982.

Into M., Jönsson A. S., Lengden G. (2004). "Reuse of industrial wastewater following treatment with reverse osmosis". Journal of Membrane Science 242: 21-25.

Jawad J., Hawari A. H. et Zaidi S. (2020). "Modeling of forward osmosis process using artificial neural networks (ANN) to predict the permeate flux". Desalination, 484 114427.

Judd S. (2011). "Chapter 2 - Fundamentals" in The MBR Book (Second Edition). Oxford, Butterworth-Heinemann, 55–207.

Kargol A. (2001). "A mechanistic model of transport processes in porous membranes generated by osmotic and hydrostatic pressure". Journal of Membrane Science 191: 61-69.

Kazemi M.A., Soltanieh M., et Yazdanshenas M., (2013). "Mathematical modeling of crossflow microfiltration of diluted malt extract suspension by tubular ceramic membranes". J. Food Eng. 116, 926–933.

Kedem O., et Katchalsky A. (1958). "Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes ". Biochimica et Biophysica Acta 27: 229-246, cité par Bellona 2005.

Khaouane L., Ammi Y. et Hanini S. (2017). "Modeling the retention of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes using bootstrap aggregated neural networks". *Arabian Journal for Science and Engineering*. 42(4), 1443-1453 (2017).

Kim J., Kim S. S., Park M., et Jang, M. (2008). "Effects of precursor properties on the preparation of polyethylene hollow fiber membranes by stretching". Journal of Membrane Science, 318(1-2), 201-209.

Kimura K., Iwase T., Kita S. et Watanabe Y., (2009). "Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on removal of pharmaceuticals by NF/RO membranes". Water Research. 43 (15): 3751–3758.

Kiso Y., Kon T., Kitao T. et Nishimura K. (2001a). "Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes". Journal of Membrane Science. 182 (1-2): 205-214.

Kiso Y., Kon T., Kitao T. et Nishimura K. (2001a). "Rejection properties of alkyl phthalates with nanofiltration membranes". Journal of Membrane Science. 182 (1-2): 205-214.

Kiso Y., Kltao T., Jinnob K. et Miyae M. (1992)."The effects of molecular width on permeation of organic solute through cellulose acetate reverse osmosis membranes". Journal of Membrane Science. 74: 95-103.

Kiso Y., Nishimura Y., Kitao T. et Nishimura K. (2000). "Rejection properties of non-phenylic presticides with nanofiltration membranes". Journal of Membrane Science. 171 (2): 229-237.

Komaki Y., et Tsujimura S. (1976). "Growth of fine holes in polyethylenenaphthalate film irradiated by fission fragments". Journal of Applied Physics, 47(4), 1355-1358.

Korikov A. P., Kosaraju P. B., et Sirkar K. K. (2006). "Interfacially polymerized hydrophilic microporous thin film composite membranes on porous polypropylene hollow fibers and flat films". Journal of membrane science, 279(1-2), 588-600.

Koschikowski J., Wieghaus M., Rommel M., Ortin V. S., Suarez, B. P., et Betancort Rodríguez, J. R. (2009). "Experimental investigations on solar driven stand-alone membrane distillation systems for remote areas". Desalination, 248(1), 125–131

Kosutic K., Kastelan-Kunst L. et Kunst B. (2000). "Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes". Journal of Membrane Science. 168 (1-2): 101-108.

Lalia B. S., Kochkodan V., Hashaikeh R., et Hilal N. (2013). "A review on membrane fabrication : Structure, properties and performance relationship". Desalination, 326, 77-95.

Lanteri Y. (2009). "Transport a travers des membranes de nanofiltration: caractérisation des propriétés électronique". Thèse de doctorat. Université de Franche-COMTE. Besançon. France.

Lau W. J., Ismail A. F., Misdan N., et Kassim, M. A. (2012). "A recent progress in thin film composite membrane: A review". Desalination, 287, 190-199.

Lee K.L., Baker R.W., et Lonsdale H.K. (1981). "Membranes for power generation by pressure-retarded osmosis", J. Membr. Sci. 8 141–171.

Loeb S., Titelman L., Korngold E., et Freiman J. (1997). "Effect of porous support fabric on osmosis through a Loeb–Sourirajan type asymmetric membrane", J. Membr. Sci. 129 243–249

Li L., Zhang S., Zhang X., et Zheng G. (2007). "Polyamide thin film composite membranes prepared from 3, 4′, 5-biphenyl triacyl chloride, 3, 3′, 5, 5′-biphenyl tetraacyl chloride and m-phenylenediamine". Journal of Membrane Science, 289(1-2), 258-267.

Lin S. H. et Yang C. R. (2004). "Chemical and physical pretreatment of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication". Journal of Hazardous Materials. 108 (1-2) : 103-109.

Liu L. F., Yu S. C., Wu L. G., et Gao C. J. (2008). "Study on a novel antifouling polyamide–urea reverse osmosis composite membrane (ICIC–MPD): III. Analysis of membrane electrical properties". Journal of membrane science, 310(1-2), 119-128.

Madaeni S. S., et Mansourpanah Y. (2003). "COD removal from concentrated wastewater using membranes". Filtration and Separation 40 (6): 40-46.

Marty P. (1999). "Traitement des effluents par filtration membranaire". Industries Alimentaires et Agricoles. 116 (10) : 50-55.

Maurel A. (2006). "Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres". Paris, Tec&Doc, Lavoisier.

Maurel A. (1998). "Osmose inverse in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire". Daufin G., René F., Aimar P. Paris, Lavoisier - Tec & Doc: 68-85.

McCutcheon J. R., McGinnis R. L. et Elimelech M. (2006). "Desalination by ammonia-carbon dioxide forward osmosis: Influence of draw and feed solution concentrations on process performance". Journal of Membrane Science, vol. 278, p. 114-123.

Metaiche M. (2006). "Optimisation des systèmes de dessalement par osmose inverse : conception, paramètres de fonctionnement et simulation numérique". Thèse de doctorat. École nationale polytechnique. Alger. Algérie.

Metaiche M. (2014). "Technologie membranaire". Faculté des sciences et des sciences appliquées de l'université de Bouira, Algérie. Chapitre 1: 4-6.

Mikulášek P., Doleček P., šmídová D., et Pospíšil P., (2004). Crossflow microfiltration of mineral dispersions using ceramic membranes. Desalination 163, 333–343. doi:10.1016/S0011- 9164(04)90206-8.

Muralidhara H. S. (2010). "Challenges of Membrane Technology in the XXI Century" in Membrane Technology: A Practical Guide to Membrane Technology and Applications in Food and Bioprocessing, 19–32.

Murray-Gulde C., Heatley J. E., Karanfil T., Rodgers Jr J. H., et Myers J. E. (2003). "Performance of a hybrid reverse osmosis-constructed wetland treatment system for brackish oil field produced water". Water Research. [On-line] 37: 705-713.

Nghiem L. D., Schäfer A. I. et Elimelech M., (2004). "Removal of natural hormones by nanofiltration membranes: measurement, modelling, and mechanisms". Environmental Science & Technology. 38 (6): 1888–1896.

Nielsen C. E., (1995). "Membrane filtration for strong effluents". Water Management International, Water and Wastewater Treatment.77-80.

Norberg D., Hong S., Taylor J. et Zhao Y. (2007). "Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes". Desalination. 202 (1-3): 45-52.

Noworyta A., Koziol T., et Trusek-Holownia A. (2003). "A system for cleaning condensates containing ammonium nitrate by the reverse osmosis method". Desalination 156: 397-402.

Nunes S. P., et Peinemann K. V. (2001). "Membrane technology". Wiley-VCH.

Doi: 10.1002/3527600388.fmatter_indsub.

Ozaki H., et Li H. (2002). "Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane". Water Research. 36 (1): 123-130.

Padilla A. P. et Tavani E. L. (1999). "Treatment of an industrial effluent by reverse osmosis". Desalination. 126 (1): 219-226.

Pearce, G. (2007). "Introduction to membranes: Filtration for water and wastewater treatment". Filtration & separation, 44(2), 24–27.

Pharoah J.G., Djilali N., et Vickers G.W. (2000)."Fluid mechanics and mass transport in centrifugal membrane separation", Journal of Membrane Science 176 277–289.

Prince J. A., Singh G., Rana D., Matsuura T., Anbharasi V., et Shanmugasundaram T. S. (2012). "Preparation and characterization of highly hydrophobic poly (vinylidene fluoride)–Clay nanocomposite nanofiber membranes (PVDF–clay NNMs) for desalination using direct contact membrane distillation". Journal of membrane science, 397, 80-86.

Ravikumar Y. V. L., Kalyani S., Satyanarayana S. V. et Sridhar, S. (2014). "Processing of pharmaceutical effluent condensate by nanofiltration and reverse osmosis membrane techniques". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 45 (1): 50-56.

Romdhane A. (2014)."Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides : approche expérimentale et modélisation" Thèse de doctorat. Université de Grenoble. France.

Ricq L., Pierre A., Reggiani J. C., Pagetti J., et Foissy A. (1998). "Use of electrophoretic mobility and streaming potential measurements to characterize electrokinetic properties of ultrafiltration and microfiltration membranes. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects 138: 301-308.

Ricci B. C., Ferreira C. D., Aguiar, A. O. et Amaral M. C. S. (2015). " Integration of nanofiltration and reverse osmosis for metal separation and sulfuric acid recovery from gold mining effluent". Separation and Purification Technology. 154: 11-21.

Sadeghi F., Ajji A., et Carreau, P. J. (2007). "Analysis of microporous membranes obtained from polypropylene films by stretching". Journal of Membrane Science, 292(1-2), 62-71.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R. C. et Bagley M. D. (2014a). "Impact of natural water colloids and cations on the rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltaration". Journal of Membrane Science. **450**: 272-281.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R.C. et Bagley M. D. (2014b)."Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water". Separation and Purification Technology. **122**: 462–471.

Santos J. L. C., de Beukelaar P., Vankelecom I. F. J., Velizarov S. et Crespo J. G. (2006). "Effect of solute geometry and orientation on the rejection of uncharged compounds by nanofiltration". Separation and Purification Technology. 50 (1): 122–131.

Satinder Ahuja (2003). "2 Simple separation methods" in Separation Science and Technology. Academic Press, 17–35.

Schäfer A. I., Nghiem L. D. et Waite T. D. (2003). "Removal of the natural hormone estrone from aqueous solutions using nanofiltration and reverse osmosis". Environmental Science & Technology. 37 (1): 182-188.

Schäfer A. I., Pihlajamäki A., Fane A. G., Waite T. D. et Nyström M. (2004). "Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter". Journal of Membrane Science. 242 (1-2): 73-85.

Shahmansouri A. et Christopher B. (2013). "Application of quantitative structure property relationships (QSPRs) to predict the rejection of organic solutes by nanofiltration". Separation and Purification Technology. **118**: 27–638.

Sherwood T., Brian P., et Fisher R. (1967). "Desalination by Reverse Osmosis". Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals 6: 2, cité par Williams 1999.

Shim Y., Lee H. J., Lee S., Moon S. H. et Cho J. (2002). "Effects of natural organic matter and ion species on membrane surface charge". Environnemental Science and Technology. 36 (17): 3864- 3871.

Spiegler K. S., et Kedem O. (1966). "Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes". Desalination 1: 311-326, cité par Bellona 2005.

Strathmann, H., Giorno, L., & Drioli, E. (2011). "Introduction to membrane science and technology, Wiley-VCH Verlag & Company".

Starosta W., Wawszczak D., Sartowska B., et Buczkowski, M. (1999). "Investigations of heavy ion tracks in polyethylene naphthalate films". Radiation measurements, 31(1-6), 149-152.

Tabatabaei S. H., Carreau P. J., et Ajji A. (2008). "Microporous membranes obtained from polypropylene blend films by stretching". Journal of Membrane Science, 325(2), 772-782.

Taheran M., Brar S. K., Verma M., SurampalliR. Y., Zhang T. C. et Valero J. R (2016). "Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters". Science of The Total Environment. 547: 60-77.

Tan H., et Ng H.Y. (2008). "Modified models to predict flux behavior in forward osmosis in consideration of external and internal concentration polarizations". Journal of Membrane Science 324 209–219.

Toimil-Molares M. E. (2012). "Characterization and properties of micro-and nanowires of controlled size, composition, and geometry fabricated by electrodeposition and ion-track technology". Beilstein journal of nanotechnology, 3(1), 860-883.

Towler G., et Sinnott R. (2013). "Chapter 16 - Separation of Fluids" in Chemical Engineering Design (Second Edition). Boston, Butterworth-Heinemann, 753–806.

Trettin Daniel R., (1980). "An Investigation of Mass Transfer Mechanisms in Ultrafiltration", Doctor's thesis, Lawrence University (Wisconsin, USA),

Trommer K., et Morgenstern B. (2010). "Nonrigid microporous PVC sheets: Preparation and properties". Journal of applied polymer science, 115(4), 2119-2126.

Van der Bruggen B., Braeken L., et Vandecasteele C. (2002a). "Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds". Separation and Purification Technology 29: 23-31.

Verissimo S., Peinemann K. V., et Bordado J. (2006). "Influence of the diamine structure on the nanofiltration performance, surface morphology and surface charge of the composite polyamide membranes". Journal of Membrane Science, 279(1-2), 266-275.

Verliefde A. R. D., Cornelissen E. R., Heijman S. G. J., Verberk J.Q. J. C., Amy G. L., Van der Bruggen B. et van

Sridhar S., Kale, A., Khan A. A. (2002). "Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent". Journal of Membrane Science. 205 (1-2): 83-90.

Wagner Jorgen. (2001). "Membrane filtration Handbook : Practical Tips and Hints, Edition Osmonics.

Wijmans J. G., et Baker R. W. (1995). "The solution-diffusion model: a review". Journal of Membrane Science 107: 1-21.

Williams M. E. (2003). "A review of reverse osmosis theory". Williams Engineering Services Company, Inc., Albany.

Williams M. E., Hestekin J. A., Smothers C. N., et Bhattacharyya D. (1999). "Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification". Industrial and Engineering Chemistry Research 38: 3683-3695.

Wojciech B., Celińska E., Dembczyński R., Szymanowska D., Nowacka M., Jesionowski T., et Grajek W., (2013). "Cross-flow microfiltration of fermentation broth containing native corn starch". J. Membr. Sci. 427, 118–128.

Xu N., Zhao Y., Zhong J., et Shi J., (2002). "Crossflow Microfiltration of Micro-Sized Mineral Suspensions Using Ceramic Membranes". Chem. Eng. Res. Des. 80, 215–221.

Yahia Cherif asma. 2011. Synthèse et caractérisation des membranes chargées. Application en électrodialyse. Thèse de magister. Ecole nationale Polytechnique. Algérie.

Yangali Quintanilla V. (2010a). "Rejection of emerging organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes effects of fouling, modelling and water reuse". Thèse de doctorat. Université de Delft de technologie. Delft. Netherlands.

Yangali-Quintanilla V., Kim T. U., Kennedy M. et Amy G. (2008). "Modeling of RO/NF membrane rejection of PhACs and organic compounds: a statistical analysis". Drinking Water Engineering and Science. **1** (1) : 7–15.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2009a). "Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes". Water Research. **43** (9): 2349 – 2362.

Yangali-Quintanilla V., Verliefde A., Kime T. U., Sadmani A., Kennedy M. et Amy G. (2009b). "Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes". Journal of Memebrane Science. **342** (1-2): 251-262.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2010b). "A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes". Water Research. **44** (2): 373 – 384.

Zhao Y., Taylor J. S., et Chellam S. (2005). "Predicting RO/NF water quality by modified solution diffusion model and artificial neural networks". Journal of Membrane Science 263: 38-46.

Zong X., Kim K., Fang D., Ran S., Hsiao B. S., et Chu, B. (2002). "Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes". polymer, 43(16), 4403-4412.

Chapitre II
Revue de bibliographie

II.1. Introduction

Comme a été discuté précédemment, tous les modèles proposés pour décrire les caractéristiques des processus membranaires sont limités pour certaines raisons, la présence de forces différentes, en particulier dans le cas des molécules organiques, l'interprétation limitée de certains phénomènes, et le chevauchement entre les données dans d'autres cas (Williams et al. 1999 ; Burghoof et al. 1980 ; Camille 2008).

L'application des outils informatique pour la résolution et l'étude des problèmes d'origine chimique est devenue de plus en plus une interface stable et sure entre la chimie en particulier et l'informatique, ces données expérimentales ne peuvent être traitées qu'à l'utiliser de ces outils en raison de leurs nombres, leurs interactions et leurs impacts sur l'objectif ciblé, cette application est reconnue sous le nom "la chémoinformatique" (Hamadache 2014, Ammi 2016)

Au fil des dernières décennies, plusieurs recherches ont été réalisées pour l'objectif d'améliorer l'application des différentes méthodes de modélisation sur les procédés membranaires afin de décrire leurs performances en appuyant sur l'approche "relations quantitatives structures-activités (propriété) (QSAR/QSPR)" comme une apparition stable pour élaborer ces modèles (Dornier et al. 1995 ; Sahoo et al. 2006 ; Libotean et al. 2009 ; Ammi 2016). En effet, plusieurs auteurs ont appliqué les relations QSAR pour modéliser la rétention des MO lors de l'osmose inverse (OI) et nanofiltration (NF) (Libotean et al. 2008 ; Yangali-Quintanilla et al. 2008, 2009b et 2010b ; Shahmansouri et al. 2013 ; Sadmani et al. 2014a ; Sadmani et al. 2014b ; Ammi et al. 2015, 2018, 2020, 2021a, 2021b ; Khaouane et al.2016). Récemment, peu de travaux également ont été réalisés pour la modélisation de l'OD soit pour la rétention des molécules organiques, pour la rétention des sels minéraux ou pour le choix des conditions optimales pour le procédé d'OD (Pardashi et al. 2016. Jassir et al. 2020).

L'application des modèles de la modélisation sur les autres procédés membranaires a été effectuée également, Soleimani et al. 2013, ont utilisé les réseaux de neurones sur le procédé d'ultrafiltration afin de prédire lu flux de perméat lors de traitement des eaux usées. Nasir ahmed et al. 2021, ont appliqué les RNA pour la prédiction de la densité du flux de perméat lors de la rétention du Chromium par les membranes de microfiltration.

Ce chapitre a été voué à un inventaire bibliographique relatif aux procédés membranaires, il a été décomposé en trois axes. Dans le premier, une investigation sur les méthodes d'apprentissage statistiques (Machines à vecteurs de support, les réseaux de neurones artificiels

ainsi que la régression linéaire multiple). Le deuxième axe est destiné pour la revue des travaux portant sur la rétention des molécules et en particulier les molécules organiques lors des procédés membranaires en s'intéressant sur les procédés particuliers cités par avant, en parlant sur l'osmose inverse, nanofiltration et l'osmose directe. La revue des études effectuées pour la prédiction de la rétention des MO par les procédés d'OI et NF ainsi que l'application des méthodes d'apprentissage sur l'osmose directe forment le troisième axe. À la fin, une conclusion récapitulative et justificative du choix de la recherche effectuée dans cette thèse a le lieu.

II.2. Méthodes d'apprentissages statistiques

Les entreprises industrielles ainsi que les établissements académiques ont montré un grand intérêt durant les dernières décennies sur les algorithmes d'apprentissage statistique. Ces outils informatiques ont montré son aptitude pour effectuer des fonctions prédictives liées aux processus statistiques pour lesquelles plusieurs variables interprétatives peuvent être identifiées (Hamadache 2014 ; Ammi 2016). Dans cette recherche, on se base sur une catégorie particulière de ces méthodes, il s'agit des : Machines à vecteurs de support, les réseaux de neurones artificiels et la régression linéaire multiple.

II.2.1. Machines à Vecteurs de support (MVS)

La communauté de l'apprentissage automatique (Vapnick, 1982 ; Burges 1998) a développé l'algorithme d'apprentissage automatique basé sur un algorithme de classification appelé" les Machines à vecteurs de support", (Ammi et al. 2021 ; Deka et al. 2014 ; Leaon et al. 2020).

Depuis sa création, cet outil a attiré l'attention due aux ses performances remarquables en l'utilisant en plusieurs applications. Cette approche est basée sur le conjointement des théories d'apprentissage statistique et la minimisation du risque structural (Ammi et al. 2021). La relation entre les entrées et les sorties est établit à l'aide d'une fonction de régression, l'équation II.1 présente ses résultats (Ammi et al. 2021 ; Gacia-Alba et al. 2019).

$$f(x_i) = w^{\mathrm{T}}\varphi(x_i) + b, i = 1,2, \dots, N \qquad \text{II.1}$$

$f(x_i)$ représente la valeur prédit du modèle, $\varphi(x_i)$ est la fonction non linéaire, w^{T}et b représente le vecteur de poids et le biais respectivement.

II.2.2. Régression linéaire multiple (RLM)

La régression linéaire multiple "RLM" est une approche généralement utilisée pour la modélisation des systèmes linéaires (Sarkhosh et al. 2012), elle est considérée comme une base pour certain nombre de méthodes multivariées. La RLM est formée par un lien quantitatif entre un ensemble de variables mentionnées Xi et une cible y_i . L'équation (II.2) présente cette relation (Ammi et al. 2020 ; Melzi et al. 2019).

$$y = A_0 + \sum_{i=1}^{n} A_i X_i \qquad \text{II. 2}$$

Où : y est la sortie, X_i sont les variables, A_i représentent les coefficients de chaque variable, A_0 est un constant, nommée intercept et n est le nombre des variables.

III.2.3. Réseaux de neurones artificiels (RNA)

II.2.3.1. Notion du neurone biologique

L'information est traitée au niveau du cerveau humain par un réseau de centaines de milliards de cellules interconnectées, dont chacune est appelée neurones où chaque neurone se compose de deux éléments sont le corps et le noyau. Son corps cellulaire forme les dendrites qui sont responsables du transfert de l'information, c'est le neurone biologique (Khaouane 2013 ; Ammi 2016), la figure II.1 illustre cette configuration.

Le traitement de cette information s'effectué au niveau du corps cellulaire. Si l'intensité d'un signal dépasse un seuil limite, il réagit avec une incitation. Le signal communiqué par les neurones le long de l'axone (unique) peut se diriger vers d'autres neurones. La transition du signal entre un émetteur et un récepteur n'est pas directe. De ce fait, il existe une zone intercellulaire (d'une dimension de dizaines d'Angströms) s'appelle pince (synapse) entre la limite du neurone émetteur (Axones) et l'autre du neurone récepteur (dendrites) (Tzanakou 2000 ; Ammi 2016).

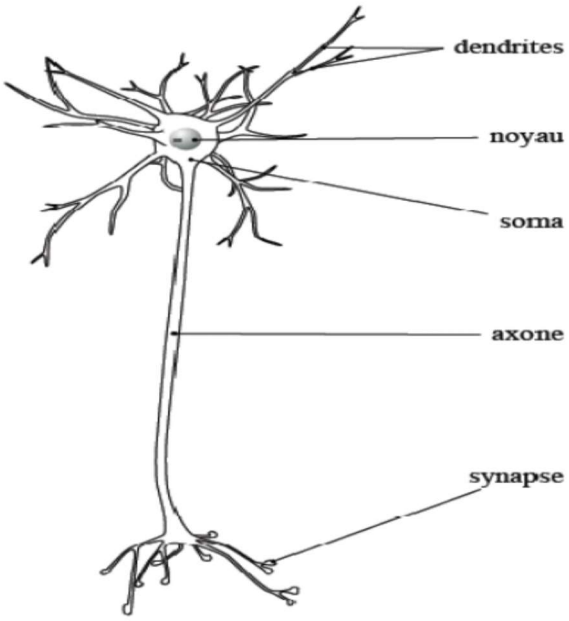


Figure II.1. Structure d'un neurone biologique (Ammi 2016).

II.2.3.2. Notion du neurone formel

Le principe de fonctionnement d'un réseau de neurone est emporté de la méthode de traitement des informations au niveau du neurone biologique (Khaouane 2013), un réseau de neurone est composé essentiellement d'un opérateur mathématique simple, permettre de faciliter les calculs des valeurs numériques (Hamadache 2014). Le principe de fonctionnement est donné par figure II.2.

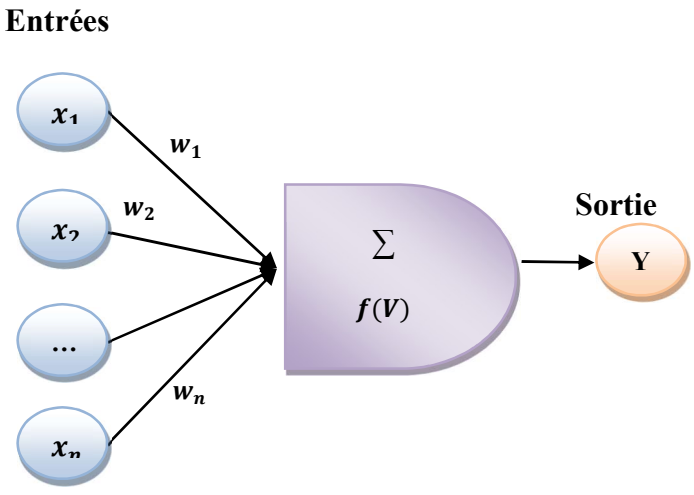


Figure II.2. Principe de fonctionnement d'un neurone formel.

Le neurone est une fonction algébrique, alimentée par différentes sources (soit par les résultats d'autre neurone ou bien par des variables externes). L'image de la combinaison linéaire v des entrées (x_i) par la fonction non linéaire f est la cible (sortie) du neurone. La somme des entrées x_i pondérées par des coefficients (poids de connexions) (w_i) donne une combinaison v couramment utilisée, comme elle est illustrée dans l'équation II.3 (Hamadache 2014 ; Ammi 2016).

$$v = w_0 + \sum_{i=1}^{n} (w_i x_i) \qquad \text{II. 3}$$

Pour une entrée constante appelée "biais", on obtient le poids w_0. La fonction mathématiques f qui assure le transfert du potentiel v est nommé la fonction d'activation. Il existe plusieurs fonctions usuelles (Si-Moussa 2010). La majorité des fonctions d'activation sont des fonctions continues, elles donnent des valeurs possibles comprises entre 0 et +1 ou bien entre -1 et +1 (Khaouane 2013). L'opération montrée à l'équation II.4 est réalisée par le neurone formel :

$$y = f(v) = f\left(w_0 + \sum_{i=1}^{n} (w_i x_i)\right) \qquad \text{II. 4}$$

II.2.3.3. Structure d'un réseau de neurones

L'interconnections d'un ensemble des neurones formels donne un réseau de neurone artificiel (RNA, les réseaux de neurones bouclés et non bouclés constituent les deux grandes configurations de réseaux de neurones (Khaouane 2013 ; Hamadache 2014 ; Ammi 2016) :

- ✓ Les RNA non bouclés : Consistent à subir des fonctions sur les entrées en composant les fonctions données par chaque neurone. Ce type est principalement dédié pour accomplir des tâches d'approximation ou de la modélisation des systèmes non linéaires.
- ✓ Les RNA bouclés : Destinés pour les systèmes dynamiques "à temps discret", giré par des fonctions non linéaires, ils sont constitués par l'assemblage des fonctions effectuées par chaque neurone et des retards relatifs aux connexions. Les RNA bouclés sont principalement destinés pour effectuer les opérations de modélisation et d'adaptation, de commande de processus ou de filtrage.

II.2.3.4 Perceptron multicouches

Le Perceptron multicouches (PMC) appartient de la catégorie du RNA non bouclé, reconnu par sa structure particulière (figure III.3). Ces neurones sont arrangés en couches

consécutives avec un seul sens de la circulation des informations de la couche de la source d'information initiale (les entrées) vers la couche de cible (sortie). Dans même stade (couche), les neurones ne sont pas interconnectés et par conséquent et aucun échange d'information entre eux. La transmission des résultats obtenus dans un neurone est continue (uniquement vers un autre dans un niveau supérieur). Ce réseau est constitué de plusieurs couches :

- Couche d'entrée : elle est toujours liée avec les entrées du système, composée des cellules relatives au nombre (n) de variables d'entrées.
- Couche (s) cachée(s) : aucune liaison avec le milieu extérieur a le lieu dans cette couche, chaque unité est composée d'un nombre de neurones cachés (m).
- Couche de sortie : Cette couche est représentée par la valeur de la cible (image, sortie) obtenue par la combinaison linéaire effectué sur les fonctions d'activation au niveau de de la couche précédente.

L'interconnections des neurones (dans deux couches successives) s'effectué par des poids de connexions (pondérées). Elles gèrent les actions du réseau en disposant une application de l'entrée vers la sortie, à l'aide des transformations non linéaires (Khaouane 2013 ; Hamadache 2014 ; Ammi 2016). Le PMC, présenté par la figure II.3 est le modèle le couramment utilisé (notre étude également).

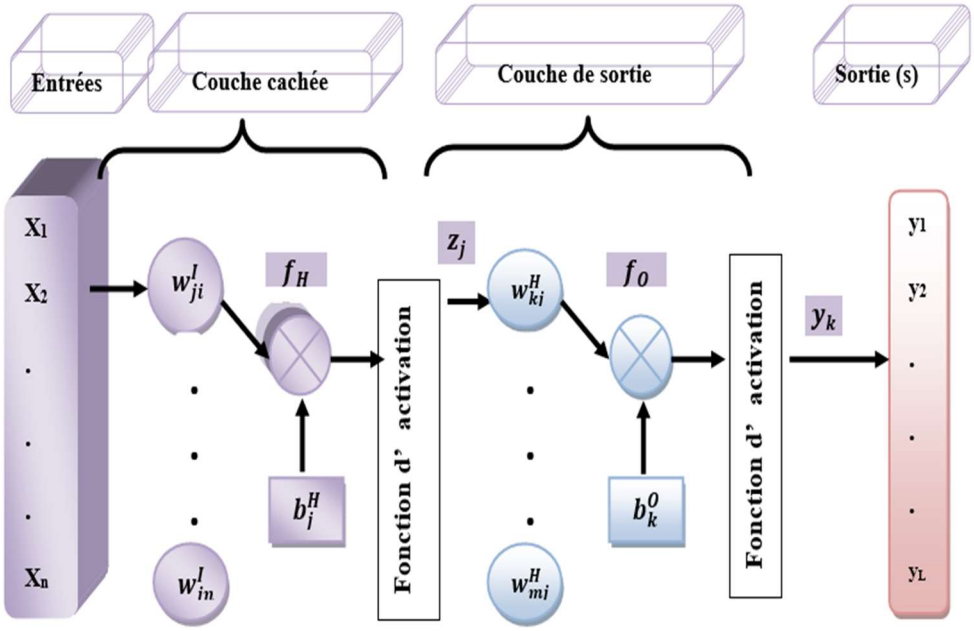


Figure II.3. Structure d'un réseau de neurones non bouclé (Ammi et al.2021 b).

II.3. Revue des travaux critiques

Plusieurs études ont été réalisées sur les membranes, dans cette partie, une classification des recherches élaborés durant la période comprise entre 2000 et 2023 en trois catégories, la première catégorie relative aux travaux réalisés sur les membranes, une deuxième sur les travaux effectuant sur la rétention des molécules organiques par les membranes d'OI et NF et la troisième catégorie portant les travaux relatifs à l'osmose directe.

II.3.1. Nombre de Travaux sur les membranes

Les procédés membranaires font l'objet de plusieurs recherche scientifique, la figure II.4 représente le nombre de publication sur ces procédés.

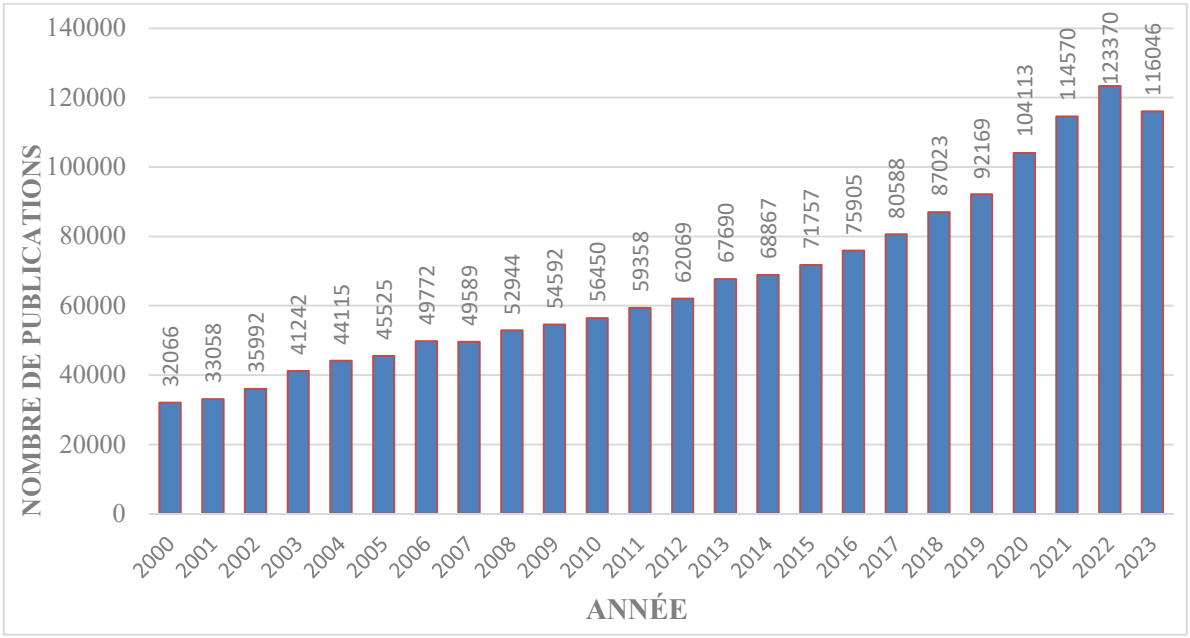
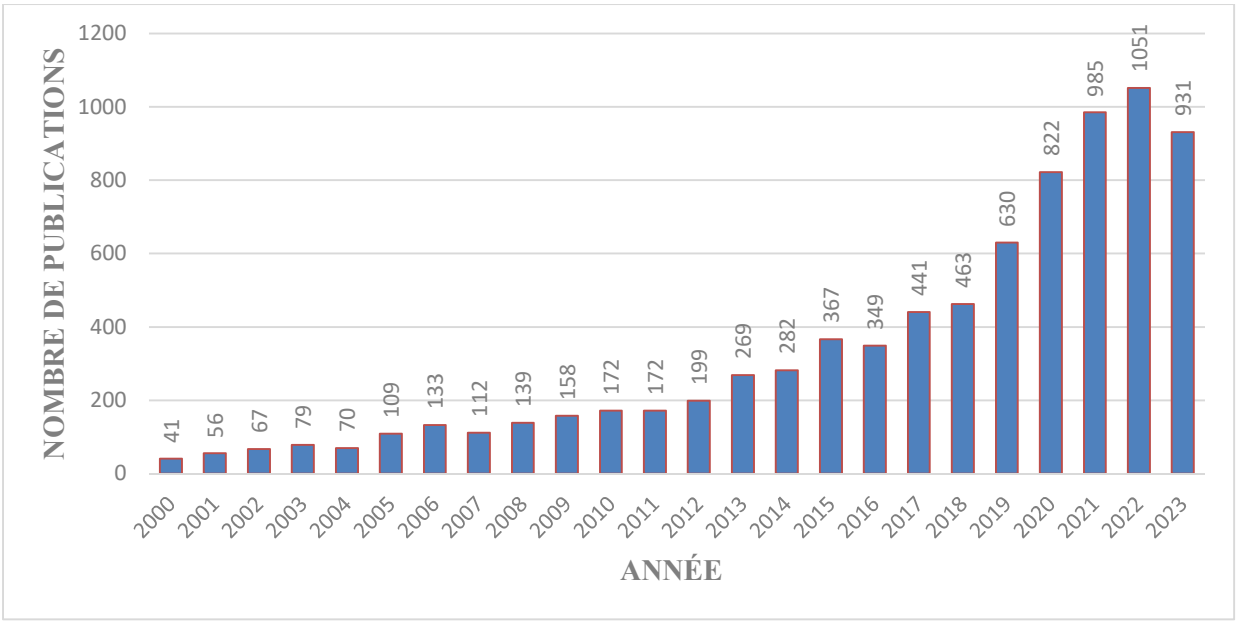


Figure II.4. Nombre de publications sur les membranes, (Science Direct, le 16/09/2023).

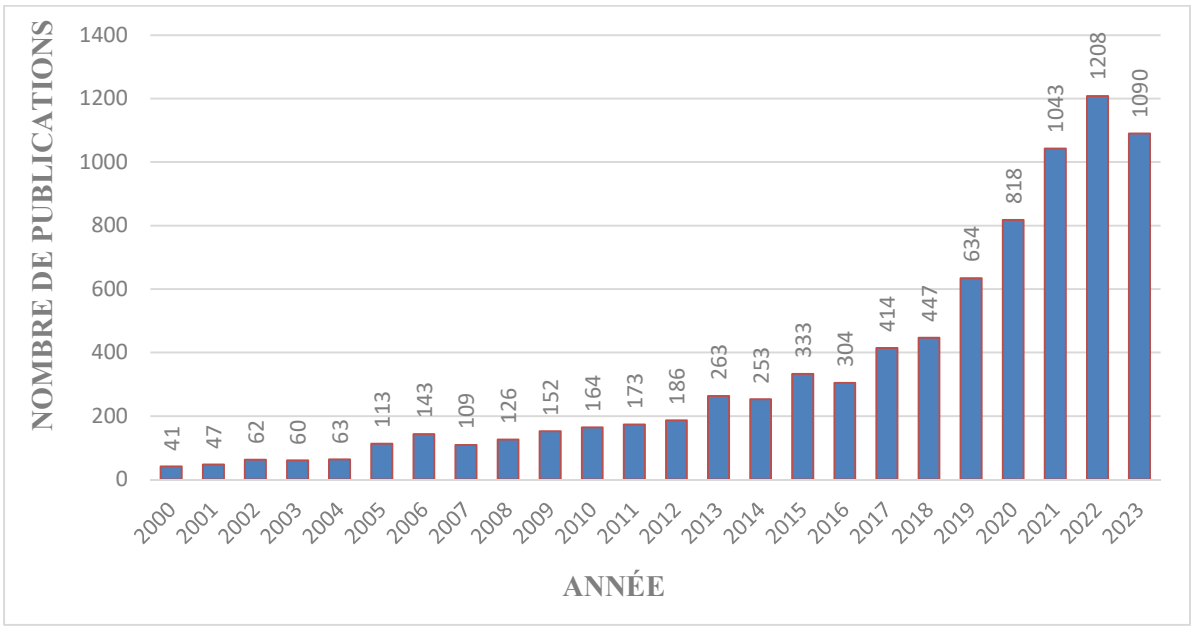
Durant la période allant du 2000 à 2023, le nombre de travaux relatifs aux procédés membranaires augmente d'une année à une autre.

II.3.2. Nombre de travaux sur la rétention des MO par l'OI et NF

Plusieurs recherches ont été réalisés afin d'étudier la rétention des MO par les procédés d'OI/NF. La figure II.5, illustre l'évolution des recherches disponibles dans la même base de données précédentes entre les années 2000 et 2023 pour les membranes de l'OI et NF.



(a)



(b)

Figure II.5. Nombre de publications relatives à la rétention des MO par : (**a**)osmose inverse et (**b**) nanofiltration (Science Direct, le 16/09/2023).

II.3.3. Nombre de Travaux sur l'osmose directe

Le procédé d'osmose directe a attiré l'attention comme une solution alternative aux autres procédés membranaires et en particulier l'osmose inverse. Le nombre des travaux sur ce procédé est donné par la figure II.6, les travaux relatifs à la rétention des MO par les membranes d'osmose

directe sont illustrés, également, à la figure II.7 et les études de la modélisation de ce procédé sont présentées, par la suite, par la figure II.8.

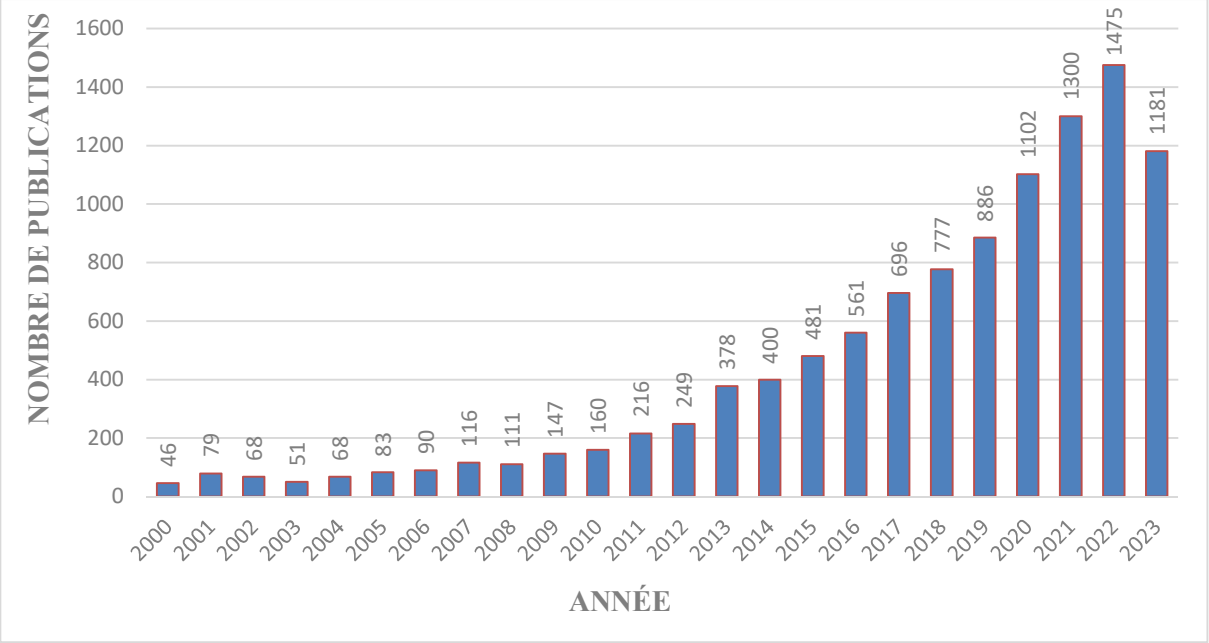


Figure II.6. Nombre de publications sur le procédé d'osmose directe, (Science Direct, le 16/09/2023).

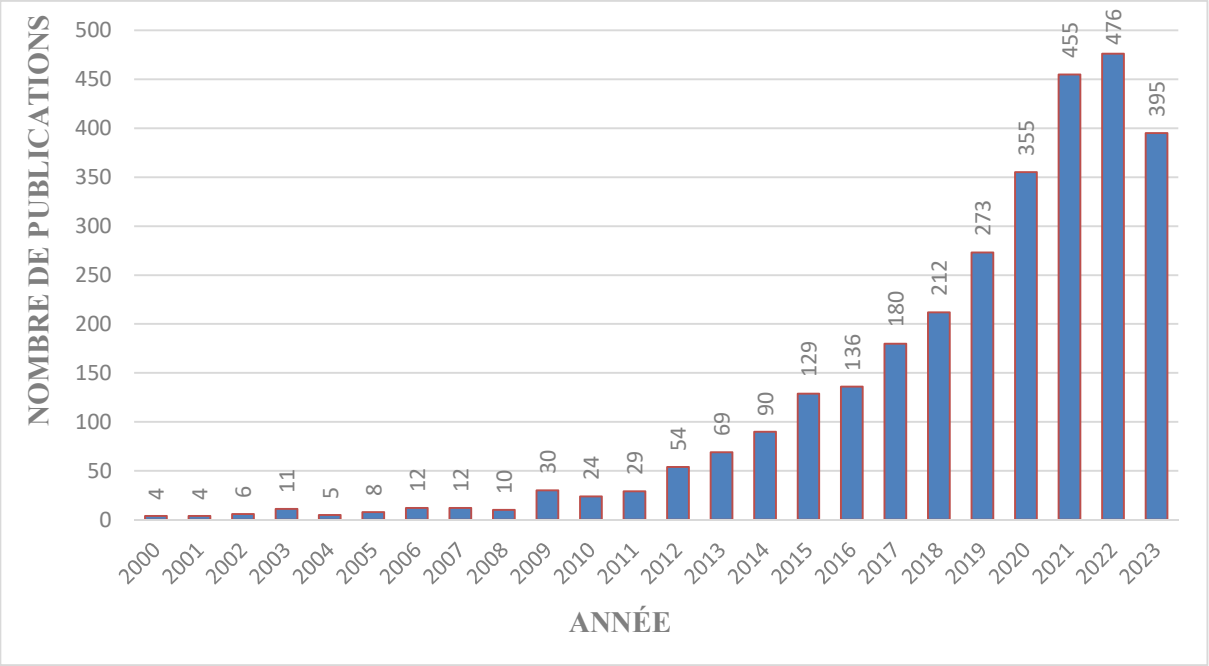


Figure II.7. Nombre de publications relatives à la rétention des MO par l'osmose directe, (Science Direct, le 16/09/2023).

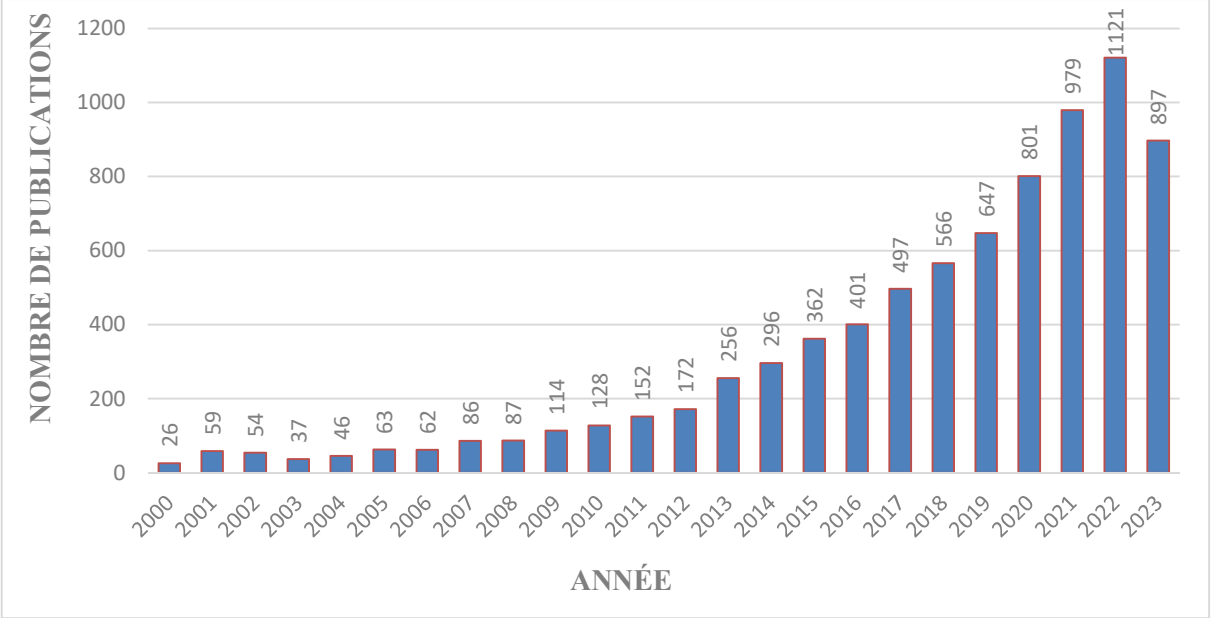


Figure II.8. Nombre des travaux sur la modélisation de l'osmose directe, (Science Direct, le 16/09/2023).

Les trois figures précédentes soulignent l'intérêt croissant sur le procédé d'OD, soit par les études expérimentales de ce procédé, par les études effectuées sur la rétention des MO, ainsi que par la modélisation de ce procédé par différentes méthodes.

II.4. Revue de travaux de la modélisation des procédés d'osmose inverse, de nanofiltration et d'osmose directe.

Cette partie de la revue bibliographique est destinée pour citer les travaux de la modélisation effectués sur les procédés d'OI et NF et en particulier la modélisation de la rétention des MO par ces procédés d'une part, et les travaux de la modélisation du procédé d'OD d'autre part. La littérature offre un nombre limite pour les deux cas, sur ce, nous voulons à démontrer toute l'opportunité que revête cette modélisation.

II.4.1. Travaux de modélisation relatifs à la rétention des MO par les procédés d'OI et NF

Dans cette partie, on parlera sur les travaux examinés la modélisation de la rétention des MO lors de l'OI et NF. Les travaux cités ci-dessous sont les plus attractifs.

Libotean et al. 2008, ont étudié la rétention de 50 MO lors des procédés d'osmose inverse en exploitant l'approche (QSAR). La dimension de leur base de données est de 144 rétentions. Les membranes utilisées sont de type polyamide et acétate de cellulose. Ils ont exploité 45

descripteurs de MO et 9 caractéristiques relatives aux membranes d'OI afin d'accomplir ce travail. Ils ont conclu que la rétention est affectée essentiellement par le moment dipolaire de la molécule ainsi que par sa taille.

Yangali-Quintanilla et al. 2008, ont étudié les procédés d'OI et NF par la modélisation linéaire de la rétention de 14 MO (Pharmaceutique et acides), en exploitant une base de données de 64 rétentions. La conclusion issue de cette étude est que cette rétention (des composés neutres) dépend essentiellement du volume molaire, de la géométrie moléculaire (la longueur moléculaire, la largeur équivalente), le caractère hydrophobe/hydrophile donné par "$logk_{ow}$" ainsi qu'au moment dipolaire. Ils ont trouvé également que le poids moléculaire ne donne pas des résultats concrets pour la modélisation de rétention.

Durant ce travail, la modélisation linéaire de la rétention se traduit par quatre modèles, deux modèles expriment la rétention des molécules organiques par leurs polarités (les équations II.5 et II.6), un autre exprime la rétention par la taille et la polarité des MO neutres (équation II.7) et le dernier a attaché la rétention des molécules neutres avec leurs tailles et hydrophobicité (équation II.8). Les coefficients de corrélations trouvés dans cette étude sont 0.628, 0.435, 0.952 et 0.868 pour le premier jusqu'à le quatrième modèle respectivement.

Les équations des modèles de régression linéaire multiple (RLM) obtenus dans ce travail sont :

$$Rétention = 101.104 - 8.885Dipole \quad \text{II.5}$$

$$Rétention = 85.184 + 1.559Dipole \quad \text{II.6}$$

$$Rétention = -118.889 + 2.503\,Mv - 29.830Dipole - 86.339Length \quad \text{II.7}$$

$$Rétention = -163.619 - 30.423Logk_{ow} + 386.160EqWidth \quad \text{II.8}$$

Yangali-Quintanilla et al. 2009b, ont effectué une autre étude par l'exploitation des modèles QSAR afin de prédire la rétention des 50 MO neutres comme les composés pharmaceutiques, les alcools, les phénols et les solvants, lors des procédés d'OI et NF (neuf (09) membranes d'OI en polyamide et six (06) de nanofiltration). Les modèles obtenus sont basés sur les intéractions entre les caractéristiques du système (entre les MO, les membranes utilisées et les conditions de fonctionnement). La subdivision de la base de données utilisée était en trois sous-ensembles, 60% pour la phase d'apprentissage, 20% pour les phases de validation et du test. La conclusion obtenue de ce travail était similaire à la conclusion du travail précèdent, où, les descripteurs de la géométrie de la MO (la longueur moléculaire et la largeur équivalente) ainsi que l'hydrophobicité exprimée par $Logk_{ow}$ sont les propriétés les plus capables de décrire la

rétention. Ils ont distingué également que la propriété membranaire " le rejet du sel de magnésium (SR "$MgSO_4$") est une propriété pratiquement utilisatrice pour la prédiction de la rétention. Le coefficient de corrélation obtenu est égal à 0.97 et la valeur de l'erreur standard de déviation est d'ordre 5%.

Le modèle QSAR proposé par cette investigation est présenté par l'équation II.9, ce modèle exprime la rétention en fonction des propriétés essentielles susmentionnées :

$$Rétention = 183.920EqWidth + 31.830Length - 0.549Logk_{ow} + 883.294SR(MgSO4) - 945.13 \quad \text{II. 8}$$

Pour une taille d'une BD de 106 rétentions correspondantes aux 66 des MO neutres et ioniques par les membranes de NF, Yangali-Quintanilla et al. 2010b, ont utilisé la RLM, composantes principales et les moindres carrés pour modéliser la rétention de ces molécules organiques en appliquant la combinaison entre les différentes interactions existées dans le système. Le résultat de ce travail a été montré par des coefficients de corrélations de 0.75 et 0.84. La conclusion relative à l'utilisation des propriétés pour la prédiction a donné la tolérance de MWCO et rejet de sel de magnésium pour la prédiction avec un privilégié du rejet de sel.

Leurs deux modèles QSAR donnés par les équation suivantes (II.10 et II.11) ont permis de montrer que Log D, le rejet du sel de magnésium, la géométrie de la MO sont les entrées les plus impactées la rétention.

$$Rétention = 265.150EqWidth - 117.356Depth + 81.662Length - 5.229LogD + 1358.090SR(MgSO_4) - 144.817 \quad \text{II.10}$$

$$Rétention = 265.150EqWidth - 117.356Depth + 81.662Length - 5.229logD - 0.272MWCO - 62.565 \quad \text{II.11}$$

Shahmansouri et al. 2013, ont modélisé la rétention de différents contaminants organiques neutres par une membrane de nanofiltration (NF-270) en créant des modèles QSAR pour une BD de 255 points par l'étude de 67 MO. Dans cette étude, ces chercheurs ont appliqué différentes méthodes comme la RLM, moindre carré partiel et les réseaux de neurones artificiels (RNA). Ils ont trouvé que la valeur du coefficient de corrélations R^2 a atteint 0.86 pour le modèle de RN et il est d'ordre de 0.82 pour le modèle RLM. Leur conclusion se repose de la rétention des MO neutres dépend principalement de l'exclusion de la taille.

Sadmani et al. 2014a, avec une base de données expérimentales, ont réalisé une étude sur l'impact des colloïdes et des cations d'eau naturels sur la rétention de composés organiques de type pharmaceutiques actifs et perturbateurs endocriniens à travers une membrane de NF (NF.70). La taille de leur base est d'environ 51 rétentions de 17 MO. Le modèle de RLM créé dans cette étude est donné par l'équation II.12), ou la rétention est corrélée à la taille et l'hydrophobicité des MO. Le coefficient de corrélation R^2 de leur modèle est égale à 0.795.

$$\text{Rétention} = -69.754 + 0.419\text{MW} - 9.030\text{logD} + 4.099\text{length} \qquad \text{II.12}$$

Pour les mêmes conditions (base de données, MO et la membrane) du travail précédent, Sadmani et al. 2014b, ont suggéré deux autres modèles par la méthode de la régression linéaire multiples (RLM), où, le premier modèle exprime la cible en fonction de la géométrie et l'hydrophobicité des MO (équation II.13) et le deuxième donne la rétention en fonction de la taille également avec la polarité des MO (équation II.14). Les coefficients de corrélations R^2 sont 0.777 et 0.774 pour les deux modèles respectivement.

$$Rétention = -56.586 + 0.148MW - 8.391logD + 0.138MV \qquad \text{II.13}$$

$$Rétention = -44.212 + 0.412MV + 4.345Dipole \qquad \text{II.14}$$

Ammi et al. 2015, ont modélisé la réjection des composées organique (neutres et ioniques) par les RNA, leur méthode de travail consiste à créer trois bases de données afin d'exploiter le maximum des caractéristiques des MO, de propriétés membranaires et des conditions opératoires (11 entrées pour le premier et le deuxième modèle, 12 entrées pour le troisième modèle, les tailles de trois bases sont 956 pour la première base et 701 pour les deux autres, avec un fractionnement en 80%, 10% et 10% pour l'apprentissage, validation et test respectivement).

Le résultat obtenu de ce travail était comparé avec les résultats précédents, en remarquant une supériorité du modèle RNA obtenu par apports aux autres modèles de Yangali-Quintanilla et al. 2010b. Les valeurs du coefficient de corrélations étaient de 0.9128, 0.9419 et 0.9527 pour les trois modèles respectivement, où, ces erreurs sont petites en comparaison avec les précédents travaux QSAR développés.

À l'aide de démarche d'analyse de sensibilité, les propriétés les plus pertinentes pour la prédiction de la rétention des MO par l'OI et NF ont été similaires aux études précédentes, ils ont distingué également que le poids moléculaire et la géométrie de la molécule (largeur équivalente,

la profondeur), *LogD*, MWCO, rejet de sel de magnésium, potentiel Zêta, contact angle, pH et la pression sont les paramètres clés qui influent la rétention des MO par les procédés d'OI et NF.

Khaouane et al. 2016, ont utilisé une autre approche pour la modélisation de la rétention des constituants organiques chargés et non chargés, leur travail est basé sur le bootstrap réseaux de neurones agrégés (BRNA). La taille de leur BD utilisée est de 436 points pour 46 MO avec 12 entrées.

Les résultats issus de ce travail étaient la bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et calculées par le modèle de BRNA obtenu avec une valeur de coefficient de corrélation d'ordre 0.9862 ainsi que, la performance de ce modèle par apports aux autres modèles (réseaux de neurones artificiels et Bootstrap régression linéaire multiple agrégés (BRLMA) avec des valeurs de l'erreur quadratique moyenne 5.3315%, 6.4587% et 18.7834 pour le BRNA, RNA et BRLMA respectivement.

Ammi et al. 2018, ont modélisé la rétention de 23 MO lors d'OI et NF, ce travail consiste à développer successivement plusieurs modèles avec une base de données de 273 points.

Les résultats tirés à partir de cette modélisation étaient la bonne performance du modèle BRNA par apport au modèle simple RNA avec une valeur du coefficient de corrélation égale à 0.98362 et une précision exprimée par la valeur de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) qui était d'ordre 2.5882%. Ils ont constaté aussi que d_c, MWCO et le rejet de sel de magnésium donnent des bons résultats pour le type de cette modélisation.

Ammi et al. 2020, ont effectué une étude de comparaison entre plusieurs modèles développés, ils ont procédé à générer pour chaque BD deux modèles, l'un est le RNA et l'autre est MLR. Les tailles des bases de données utilisées sont 1394, 980 et 436 points, le nombre des entrées est de 12.

La conclusion issue de cette modélisation est la performance des modèles de RN avec des valeurs des coefficients de corrélations égaux à 0.9191, 0.9338 et 0.9709 pour les trois modèles respectivement. Pour les trois cas, la précision du modèle RN est supérieure par apport au modèles RLM, où, les valeurs des erreurs sont 10.6517%, 9.1991% et 5.8869% pour modèles de RN et elles sont 20.1865%, 19.3815% et 16.2602% pour les modèles de RLM respectivement.

Ammi et al. 2021, ont étudié les composés anti-inflammatoires, par la modélisation de leurs rétentions lors d'OI et NF, en effet, deux modèles ont été appliqués, le RNA et MVS pour une BD de 300 points.

Leurs résultats obtenus pour les deux méthodes étaient proches avec des valeurs de coefficients de corrélations égaux à 0.9930 et 0.9900 pour le modèle de RNA et MSV respectivement. L'erreur est d'ordre 1.8094% et de 2.2355% pour le même ordre. Ils ont constaté

que d_c, la longueur moléculaire, contact angle et le potentiel Zeta sont les paramètres les plus influencés sur cette rétention.

Un état récapitulatif des travaux effectués sur l'étude de ma rétention des MO par les procédés d'OI et NF est présenté au tableau II.1.

Tableau II.1. Etat récapitulatif des travaux de modélisation de la rétention des MO par l'OI et NF.

Nombre et nature des MO	**Type de membrane**	**Taille de la BD**	**Méthode de la modélisation**	**Références**
23 Composés pharmaceutique actifs	OI/NF	599	QSAR-RNA QSAR-BRNA	Ammi et al. 2021b
07 Anti inflammatoires	OI/NF	300	QSAR-RNA QSAR-MVS	Ammi et al. 2021a
116 Molécules organiques 102 Molécules organiques 46 Molécules organiques	OI/NF	1394 980 436	QSAR-RNA QSAR-RLM	Ammi et al. 2020
23 Molécules organiques	OI/NF	273	QSAR-RNM	Ammi et al. 2018
46 Molécules organiques	OI/NF	436	QSAR-RNM QSAR-RLM	Khaouane et al. 2016
82/81 Molécules organiques neutres et ioniques	OI/NF	965 701 701	QSAR-RNA	Ammi et al. 2015
17 Molécules organiques neutres et ioniques	NF	51	QSAR-RLM	Sadmani et al. 2014a
17 Molécules organiques Neutres et ioniques	NF	51	QSAR-RLM	Sadmani et al. 2014b
67 molécules organiques neutres	NF	255	QSAR-RN	Shahmansouri et al. 2013
66 Molécules organiques neutres et ioniques	NF	106	QSAR-RLM	Yangali-Quintanilla et al. 2010b
50 Molécules organiques neutres	OI et NF	161	QSAR-RN	Yangali-Quintanilla et al. 2009b

14 Molécules organiques neutres et ioniques	OI et NF	64	QSAR-RLM	Yangali-Quintanilla et al. 2008
50 Molécules organiques neutres	OI	144	QSAR-RN	Libotean et al. 2008

II.4.2. Travaux de modélisation de la performance du procédé d'osmose directe

Dans cette partie on discutera sur les travaux effectués et disponible dans les littérateurs jugés intéressants pour la modélisation du procédé d'osmose directe durant ma période allant du 2000 à 2023.

François et al. 2014, ont étudié le procédé d'osmose directe comme un procédé de prétraitement de l'osmose inverse en deux étapes, la première était expérimentale pour déterminer une base de données en tenant compte que le temps (X_1), la concentration initiale de la solution de soutirage (X_2) et le taux de recirculation (X_3) sont les variables d'entrées et le flux de perméat (Y_1), récupération de l'eau (Y_2) et la concentration finale de la solution de soutirage (Y_3) sont les variables de sortie.

La deuxième étape consiste à exploiter une technique de régressions pour modéliser les cibles en fonction des variables d'entrées ou les équations suivantes présentent leurs résultats.

$$Y_1 = 15.66 - 1X_1 + 4.5X_2 + 1.01X_3 + 0.49\,X_1X_2 + 0.75\,X_2X_3 \quad \text{II.15}$$

$$Y_2 = 32.67 - 9.09X_1 + 9.16X_2 + 1.94X_3 + 2.70\,X_1X_2 + 1.25\,X_2X_3 \quad \text{II.16}$$

$$Y_3 = 1.12 - 0.077X_1 + 0.3X_2 + 0.02X_3 - 0.032\,X_1X_2 - 0.014\,X_2X_3 + 0.014X_1^2 - 0.023X_2^2 \quad \text{II.17}$$

Leur conclusion était la possibilité de modéliser le procédé d'OD pour l'obtention des paramètres optimales.

Pardeshi et al. 2016, ont utilisé un modèle basé sur la technique Tagauchi-Neural pour l'obtention des conditions optimales pour le procédé d'osmose directe. Les paramètres choisis comme variables d'entrées étaient les vitesses transversales et les températures de deux solutions (l'alimentation et soutirage), la cible de ce travail est la sélectivité maximale du flux de soluté inverse.

Leur conclusion était l'obtention des différentes plages des paramètres afin de maximiser la sélectivité et ils ont pu conclu que la technique utilisée est capable pour modéliser le procédé d'osmose directe.

Jassir Jawad et al. 2020, ont créé un modèle basé sur l'application du RNA pour la prédiction de la densité du flux de perméat lors de l'osmose directe, une base de données de 709 points pour la rétention des sels minéraux par les membranes de cellulose Tri-acétate et Thin-film composite a été collectée à partir les littératures.

Les paramètres d'entrées utilisés dans cette recherche sont le type et l'orientation de la membrane, les molarités de l'alimentation et la solution de soutirage, masse molaire de la solution de soutirage, vitesse d'écoulement transversal de deux solutions, les deux températures.

Les résultats obtenus par ce modèle ont été comparés avec les valeurs du modèle linéaire (RLM) créé par la même base de données, une supériorité remarquable du modèle RN exprimé par les valeurs du coefficient de corrélation de la phase d'apprentissage, la phase du test et la phase totale par apports aux valeurs du modèle RLM, où, elles sont respectivement 0.973, 0.821 et 0.931 pour le modèle de RN et 0.527, 0.526 et 0.493 pour le modèle de RLM.

Ibrar et al. 2021, ont réalisé une étude pour évaluer la faisabilité de plusieurs méthodes d'apprentissage automatique pour la prédiction de polarisation de concentration interne, y compris les RNA, l'amplification de gradient extrême (XGBoost), l'amplification catégorielle (CatBoost), la forêt aléatoire et la régression linéaire.

Les résultats ont indiqué que ces outils d'apprentissage automatique pouvaient prédire la polarisation de la concentration interne (PCI) dans le processus avec une grande précision pour l'ensemble de données fourni et une excellente généralisabilité pour les données de test futures. En outre, les algorithmes d'apprentissage automatique peuvent fournir des informations sur les caractéristiques d'entrée qui affectent principalement la modélisation de la PCI dans le processus d'osmose directe.

Reddy et al. 2022, ont mis en œuvre les RNA pour modéliser le flux de perméat lors du procédé de l'osmose directe, la BD utilisée a une taille de 709 points comprenait neuf (9) variables d'entrées (type et orientation de la membrane, molarités de la solution initiale et de soutirage, vitesses de l'alimentation et la solution de soutirage, poids moléculaire et les températures des solutions.

Les valeurs des coefficients de corrélations obtenues sont 0.99, 0.92 et 0.95 pour la phase d'apprentissage, la phase du test et la phase totale respectivement.

Seong-Nam Nam et al. 2023, ont effectué un travail destiné pour modéliser le flux de perméat ainsi que pour prédire la rétention de Sulfamethoxazole par les membranes d'osmose directe en plus d'un système hybride de OD-UF.

Les outils d'apprentissage utilisés dans ce travail sont le RNA, MSV et un autre système à inférence neuro-floue adaptatif pour une base de données de 60 points en variant la

concentration de la solution de soutirage, la concentration initiale du composé organique, pH et la concentration des composés organiques dissoutes.

Pour la partie expérimentale, la rétention du Sulfamethoxazole dans le système hybride est supérieure par apport au système d'OD, de plus, pour la partie modélisation, ils ont trouvé que le modèle RNA est plus performant par apport aux deux autres modèles avec des coefficients de corrélations égaux à 0.96 pour la prédiction du flux de perméat par les membranes d'OD, 0.91 pour le modèle dédié à la prédiction de la rétention du composé en question par l'OD et 0.99 pour le modèle développé pour le système hybride.

Ils ont aussi utilisé l'analyse de sensibilité (importance relative) pour faire sortir les conditions optimales qui influent le flux de perméat ainsi que la rétention de la molécule organique.

Ibrar et al. 2023, ont utilisé une nouvelle approche utilisant un modèle d'apprentissage automatique supervisé pour prédire avec précision le flux de soluté inverse dans le processus d'osmose directe. Cette étude a utilisé des techniques d'ingénierie de caractéristiques pour identifier les paramètres de processus significatifs qui influencent la cible. Notamment, les résultats démontrent la grande efficacité de l'algorithme d'apprentissage automatique dans la prédiction le flux de soluté, atteignant une valeur du coefficient de corrélation de 0,94 et une valeur de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) de 0,44% lors de la comparaison des données réelles et prédites.

Pour l'étude de performances de procédés d'OI, NF plusieurs études ont été réalisées dont la cible est la rétention des MO ou d'autres, Néanmoins, pour l'OD des études de modélisation ont été élaborées afin d'obtenir les conditions optimales, d'optimiser la consommation énergétique. La figure suivante représente une comparaison entre le nombre des études de modélisation de performance au fil des années pour l'OD d'une part et pour l'OI et NF d'autre part.

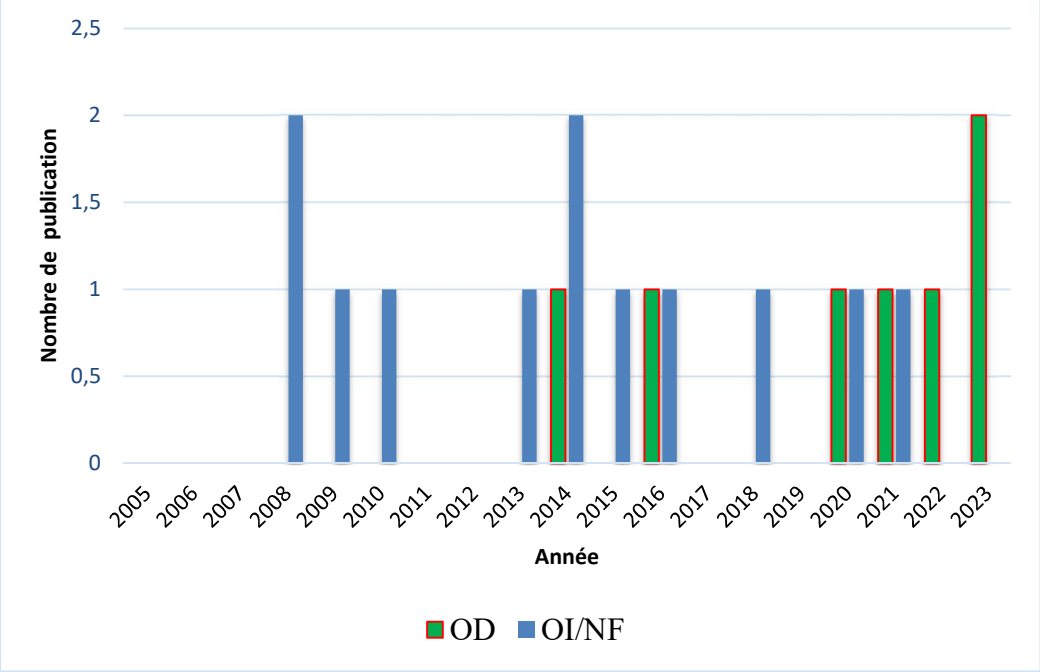


Figure II.9. Comparaison des publications traitant la performance entre l'OD et l'OI.

À l'heure actuelle, Pour le cas de traitement des effluents par l'OD, des expériences ont été réalisées afin de voir la possibilité de retenir les composés organiques (l'existence de nombreux interactions) et minérales par ses membranes.

La modélisation moléculaire permet de relier les propriétés des molécules avec leurs rétentions en utilisant les approches QSAR/QSPR. Aucune étude a été fournie par les littératures tient compte cette approche, à l'exception de l'étude de Seong-Nam Nam et al. 2023, où la prédiction de la rétention d'une molécule organique a été évoquée.

II.5. Conclusion

La littérature démontre que les hypothèses mathématiques des phénomènes de transfert dans les processus membranaires peuvent être validées par la modélisation. Pour cet effet, plusieurs auteurs ont utilisé l'approche (QSAR) comme un outil pour la modélisation de la performance de ces processus.

En outre, une analyse des publications scientifiques fournies sur la modélisation des performances des procédés membranaires les plus utilisés a été réalisée, en premier temps, pour les procédés d'OI et NF, plusieurs modèles ont été créés en utilisant l'approche QSAR pour prédire la rétention des MO, et par conséquent, une confirmation de son aptitude pour la prédiction. En plus, pour l'OD, cette approche n'a pas été utilisée pour modéliser la rétention des

MO malgré l'existence d'études empiriques conduisant à son importance. De plus, pour les modèles relatifs à l'OD, une utilité limitée des caractéristiques des membranes a le lieu.

La comparaison entre les outils d'apprentissage utilisés lors de l'OD souligne que l'ensemble des résultats est acceptable pour la modélisation de ce processus et l'utilisation des RNA donne des meilleurs résultats par apports aux autres outils.

En conclusion, cette revue de bibliographie nous a mené à cibler l'objectif de cette recherche qui comporte principalement à modéliser les phénomènes de transport à travers les membranes, en particulier, les membranes d'OD. Toutefois, nous avons fait en sorte de combler tous les écarts relevés dans les études antérieures en procédant à :

- ✓ collecter une base de données relative à l'OD contient :
  - ➢ La rétention des MO par le procédé d'OD ;
  - ➢ Les propriétés de la membrane utilisée ;
  - ➢ Les paramètres opératoires de fonctionnement ;
- ✓ modéliser ce processus d'OD par différentes méthodes d'apprentissage ;
- ✓ effectuer une comparaison entre les différents modèles obtenus.

Références

Ahmed, N. et Mir F. Q. (2021). "Chromium (VI) removal using micellar enhanced microfiltration (MEMF) from an aqueous solution: Fouling analysis and use of ANN for predicting permeate flux". Journal of water process engineering, 44, 102438.

Ammi Y. (2016). "Modélisation de phénomènes de transport lors de l'Osmose Inverse". Thèse de doctorat. Université de Médéa. Médéa. Algérie.

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2015). "Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks ". Korean J. Chem. Eng., 32(11), 2300-2310.

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2021). "An artificial intelligence approach for modeling the rejection of anti-inflammatory drugs by nanofiltration and reverse osmosis membranes using kernel support vector machine and Neural Networks". Comptes Rendus. Chimie 24 (2) 243-254.

Ammi Y., Khaouane L., et Hanini S. (2018). "A model based on bootstrapped neural networks for modeling the removal of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes. Arabian Journal for Science and Engineering 43 (11) 6271-6284.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2020). "A comparison of "neural networks and multiple linear regressions" models to describe the rejection of micropollutants by membranes". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske 69 (3-4) 111-127.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2021). "Stacked neural networks for predicting the membranes performance by treating the pharmaceutical active compounds. Neural Computing and Applications" 33 (19) 12429-12444.

Burghoff H. G., Lee K. L., Pusch W. **(1980)**. Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute-membrane interactions. Journal of Applied Polymer Science 25 : 323-3477.

Camille Sagne. (2008). "Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse". Thèse de doctorat. École nationale supérieure de chimie de Montpellier. Montpellier. France.

Deka, P. C. (2014). "Support vector machine applications in the field of hydrology": a review. Applied soft computing, 19, 372-386.

Dornier M., Decloux M., Trystram G. et Lebert A. (1995)."Dynamic modeling of cross flow microfiltration using neural networks". Journal of Membrane Science. **98** (3) : 263–273.

François Z. et Lind Z (2014). "Using modelling approach to validate a bench scale forward osmosis pre-treatment process for desalination". Journal of desalination, 350, 1-13.

García-Alba J., Bárcena J. F., Ugarteburu C. et García A. (2019)."Artificial neural networks as emulators of process-based models to analyse bathing water quality in estuaries". Water research 150 283-295.

Hamadache M. (2014). "Modélisation en vue de la prédiction ou de la corrélation de l'activité toxicologique à partir de la structure moléculaire". Thèse de doctorat. Université de Médéa. Médéa. Algérie.

Ibrar I., Yadav S., Altaee A., Braytee A., Samal, A. K., Javaid, S. M. et Hawari, A. H. (2023). "A machine learning approach for prediction of reverse solute flux in forward osmosis". Journal of Water Process Engineering, 54, 103956.

Ibrar I. Yadav S. Braytee A. Altaee A., HosseinZadeh A., Samal A. K. et Fantozzi, F. (2022). "Evaluation of machine learning algorithms to predict internal concentration polarization in forward osmosis". Journal of Membrane Science, 646, 120257.

Jawad J., Hawari A. H. et Zaidi S. (2020). "Modeling of forward osmosis process using artificial neural networks (ANN) to predict the permeate flux". Desalination, 484 114427.

Khaouane L. (2013). "Etude et Modélisation de la Biosynthèse des Antibiotiques à partir de Différentes Souches Productrices – Cas de Pleuromutiline". Thèse de doctorat. Université de Médéa. Médéa. Algérie.

Khaouane L., Ammi Y. et Hanini S. (2016). "Modeling the retention of Organic compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes using Bootstrap Aggregated Neural Networks. "Journal Chemical Engineering".

Leong W. C., Kelani R. O. et Ahmad Z. (2020). "Prediction of air pollution index (API) using support vector machine (SVM)". Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (3) 103208.

Libotean D., Giralt J., Giralt F., Rallo R., Wolfe T. et Cohen Y. (2009). " Neural network approach for modeling the performance of reverse osmosis membrane desalting". Journal of Membrane Science. **326** (2): 408-419.

Libotean D., Giralt J., Rallo R., Cohen Y., Giralta F., Ridgway H. F., Rodriguez G. et Phipps D., (2008). "Organic compounds passage through RO". Journal of Membrane Science. **313** (1-2): 23–43.

Melzi N., Khaouane L., Ammi Y., Hanini S., Laidi M. et Zentou H. (2019). "Comparative study of predicting the molecular diffusion coefficient for polar and non-polar binary gas using neural networks and multiple linear regressions". Kemija u industriji : Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske 68 (11-12), 573-582.

Nam S. N., Yea Y., Park S., Park C., Heo J., Jang, M. et Yoon, Y. (2023). "Modeling sulfamethoxazole removal by pump-less in-series forward osmosis–ultrafiltration hybrid processes using artificial neural network, adaptive neuro-fuzzy inference system, and support vector machine". Chemical Engineering Journal, 145821.

Pardeshi P.M., Mungray A. A. et Mungray A. K. (2016). "Determination of optimum conditions in forward osmosis using a combined Taguchi–neural approach". Chemical Engineering Research and Design 109 215-225.

Reddy B. S., Maurya A. K., Narayana P. L., Kori S. A., Sung H., Reddy M. R. et Reddy, N. S. (2022). "Modeling the relationship between forward osmosis process parameters and permeate flux". Separation and Purification Technology, 300, 121830.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R. C. et Bagley M. D. (2014a). "Impact of natural water colloids and cations on the rejection of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds by nanofiltaration". Journal of Membrane Science. **450**: 272-281.

Sadmani A. H. M. A., Andrews R.C. et Bagley M. D. (2014b)."Nanofiltration of pharmaceutically active and endocrine disrupting compounds as a function of compound interactions with DOM fractions and cations in natural water". Separation and Purification Technology. **122**: 462–471.

Sahoo GB., et Ray C. (2006). "Predicting flux decline in crossflow membranes using artificial neural networks and genetic algorithms". Journal of Membrane Science. **283** (1-2): 147-157.

Sarkhosh, M., Jahan, B., et Ghasemi, M. A. (2012). "A quantitative structure- property relationship of gas chromatographic/mass spectrometric retention data of 85 volatile organic compounds as air pollutant materials by multivariate methods". Chem. Cent. J. 6(Suppl 2): S4.

Shahmansouri A. et Christopher B. (2013). "Application of quantitative structure property relationships (QSPRs) to predict the rejection of organic solutes by nanofiltration". Separation and Purification Technology. **118**: 27–638.

Si-Moussa C. (2010). "Modélisation des équilibres de phases à pressions élevées par les réseaux de neurones artificiels". Thèse de doctorat. École nationale supérieure polytechnique. Alger. Algérie.

Soleimani R., Shoushtari, N. A., Mirza, B., et Salahi, A. (2013). Experimental investigation, modeling and optimization of membrane separation using artificial neural network and multi-objective optimization using genetic algorithm. Chemical engineering research and design, 91(5), 883-903.

Tzanakou E. M. (2000). "Supervised and unsupervised pattern recognition: Feature extraction and computational

Intelligence". Taylor & Francis Group, London, UK.

Williams M. E., Hestekin J. A., Smothers C. N., Bhattacharyya D. **(1999).** Separation of organic pollutants by reverse osmosis and nanofiltration membranes: mathematical models and experimental verification. Industrial and Engineering Chemistry Research 38: 3683-3695.

Yangali Quintanilla V. (2010a). "Rejection of emerging organic contaminants by nanofiltration and reverse osmosis membranes effects of fouling, modelling and water reuse". Thèse de doctorat. Université de Delft de technologie. Delft. Netherlands.

Yangali-Quintanilla V., Kim T. U., Kennedy M. et Amy G. (2008). "Modeling of RO/NF membrane rejection of PhACs and organic compounds: a statistical analysis". Drinking Water Engineering and Science. **1** (1): 7–15.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2009a). "Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes". Water Research. **43** (9) : 2349 – 2362.

Yangali-Quintanilla V., Verliefde A., Kime T. U., Sadmani A., Kennedy M. et Amy G. (2009b). "Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes". Journal of Memebrane Science. **342** (1-2): 251-262.

Yangali-Quintanilla V., Sadmani A., McConville M., Kennedy M. et Amy G. (2010b). "A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes". Water Research. **44** (2): 373 – 384.

Chapitre III

Machines à vecteurs de support pour évaluer l'impact des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des molécules organiques

Préalable

Cette contribution "Machines à vecteurs de support pour l'évaluation de l'impact des caractéristiques des membranes de l'osmose directe sur la rétention des molécules organiques" fait l'objet d'une publication dans *« Chimestry in Industry ».*

Cette contribution sera constituée de plusieurs axes, une introduction générale sur la séparation membranaire et les travaux effectués relatifs à la modélisation des phénomènes de transports membranaires, et en particulier celles de l'osmose directe. Le deuxième axe appelé "matériels et méthodes" a été destinée pour l'explication et l'historique sur le développement des supports à vecteurs de machines, les étapes à suivre pour l'élaboration de ce travail. Un troisième axe "résultats et discussion" qui a été consacré pour le développement des résultats obtenus, une comparaison avec d'autre modèles obtenus par les mêmes données de modèle de Support à vecteurs de machines, et la fin est une conclusion générale de cette contribution sera élaborée.

III.1. Introduction

Les procédés de la séparation membranaire forment un grand nombre de techniques permettant d'effectuer une séparation en différentes phases (liquide, gaz et mixte) sous l'action d'une force motrice à l'exemple d'une différence de potentiel, une force électrique, la pression ou le potentiel chimique (Ammi et al. 2021 ; Cordier et al. 2020). Les procédés de s microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI) sont les procédés membranaires qui utilisent la différence de pression comme une force motrice (Ammi et al. 2021 ; Cordier et al. 2020 ; Zhao et al. 2012 ; Lutchmia et al. 2014). Récemment, de nombreux travaux ont étudié l'osmose directe (OD) comme un substituant alternatif à ces techniques pour minimiser la consommation énergétique utilisée pour générer la différence de pression en amont en aval membrane (Mi et al. 2010 ; Cath et al. 2006 ; Shaffer et al. 2015). Cependant plusieurs barrières techniques entravent les applications industrielles de l'OD, la membrane à haute performance est l'un des défis les plus importants du procédé d'OD (Wang et al. 2010). À cet effet, la littérature met en avant plusieurs points. En premier lieu, il est essentiel d'expliquer correctement le processus d'OD avec l'existence de nombreux modèles de transfert, à savoir, la thermodynamique irréversible, la solubilisation, la diffusion et le modèle des pores (Gur-Reznik et al. 2011 ; Lantery et al. 2008). En effet, l'OD présente plusieurs interactions entre les constituants du système (soluté, le solvant et la membrane) (Chan et al. 2012 ; Martenitti et al. 2009 ; McGinnis et al. 2007 ; Zhao et al. 2011 ; Bown et al. 2000 ; Shetty et al. 2003). De plus, les caractéristiques souhaitées sont données par une membrane hautement perméable à l'eau avec une faible perméabilité au soluté (Wang et al. 2010 ; Manickam et al. 2017).

L'intelligence artificielle a été proposée pour décrire les systèmes non linéaires en raison de nombreux avantages (minimisation des nombres d'expériences, réduction des dépenses financières, gain du temps et possibilité d'étudier les systèmes sans connaissances approfondies (Dornier et al. 1995) ; les machines à vecteurs de supports (MVS) sont couramment utilisées pour modéliser les systèmes non linéaires avec différents composants (Ammi et al. 2021).

De plus, pour le procédé d'OD, il existe peu d'études sur la modélisation par apport à d'autres procédés de la séparation membranaires tels que la NF et l'OI, néanmoins, peu de travaux ont été exploités les réseaux de neurones pour la prédire la rétention des MO durant le procédé d'OD. Pardashi et al. 2016, ont appliqué avec succès les réseaux de neurones pour déterminer les conditions optimales du procédé d'OD pour le dessalement des eaux souterraines. En 2020, une étude de la modélisation de l'OD a été effectuée par Jawad et al. 2020. Ils ont utilisé les réseaux de neurones pour prédire le flux de perméat en fonction de neuf (09) variables d'entrée : membrane (type et orientation), solution d'alimentation (concentration, vitesse et la température) et la solution d'extraction (concentration, poids moléculaire, vitesse et température) avec différents paramètres du réseau de neurones basés sur le nombre des neurones et de couches cachées. Les résultats obtenus ont prouvé la capacité des RNA à prédire les relations entre les entrées et les sorties.

Aussi, ces techniques de modélisation ont été utilisées à deux autres reprises, la première, pour la prédire de la polarisation de la concentration interne durant l'OD (Ibrar et al. 2022) et la deuxième application a été pour optimiser les performances du procédé d'OD pour le traitement des eaux usées au niveau de l'industrie des textiles (Aghilesh et al. 2021). Par contre, la littérature ne donne aucune étude portant sur l'utilisation des MVS pour la modélisation de l'OD, à cet effet, cette contribution est la première qui applique cette technique sur le procédé d'OD en étudiant l'impact des caractéristiques des membranes d'OD sur la rétention des molécules organiques.

En résumé, plusieurs modèles ont été créés pour l'objectif de prédire la rétention des molécules organiques durant l'OD, en premier temps, différents modèles de machines à vecteurs de support (MVS) sont développés en utilisant différentes entrées, différentes fonctions de noyau, différents paramètres et plusieurs subdivisions de bases de données, la deuxième étape consiste à comparer tous les modèles obtenus entre eux afin de tirer le modèle le plus performant. La troisième étape consiste à l'utilisation de la base de données ainsi que la subdivision qui donne le meilleur modèle pour la création des modèles de RNA et RLM suivie par la comparaison entre l'ensemble de ces modèles. À la fin, cette contribution sera clôturée par une conclusion générale.

III.2. Matériels et méthodes

III.2.1. Machines à vecteurs de support (MVS)

Les machines à vecteurs de support sont des algorithmes développés par la communauté de l'apprentissage automatique (Vapnick, 1982 ; Burges 1998), il s'agit d'une forme supérieure d'apprentissage automatique qui utilise un algorithme de classification. Son approche contrôle automatiquement la flexibilité du classifier résultant sur les données d'apprentissage (Ammi et al. 2021 ; Deka et al. 2014 ; Leaon et al. 2020).

Depuis son développement, il a attiré l'attention et a été employé en plusieurs applications car ses performances remarquables. Cette méthode est basée sur la théorie d'apprentissage statistique conjointement avec la théorie de la minimisation du risque structural (Ammi et al. 2021). La fonction de régression établit la relation entre les variables d'entrées et les cibles (sorties), ces résultats peuvent se présenter par l'équation III.1(Ammi et al. 2021 ; Gacia-Alba et al. 2019).

$$f(x_i) = w^{\mathrm{T}}\varphi(x_i) + b, i = 1,2,\dots,\mathrm{N} \qquad \text{III.1}$$

$f(x_i)$ représente la valeur prédite du modèle, $\varphi(x_i)$ est la fonction non linéaire qui attire l'entrée de dimension finie dans un espace de dimension supérieur, tandis que, w^{T}et b sont le vecteur de poids et le biais respectivement.

Le modèle d'optimisation par la méthode SVM est donné par l'équation III.2 (Ammi et al. 2021).

$$\begin{cases} \min \mathrm{R}(w,\xi,\xi^*,\varepsilon) = \frac{1}{2}\|w\|^2 + C\left[v\varepsilon + \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}(\xi_i + \xi_i^*)\right] \\ \text{sujet à :}\ y_i - w^{\mathrm{T}}\varphi(x_i) - b \le \varepsilon + \xi_i \\ w^{\mathrm{T}}\varphi(x_i) + b - y_i \le \varepsilon + \xi_i \\ \xi^*, \varepsilon \ge 0 \end{cases} \qquad \text{III.2}$$

C est le paramètre utilisé pour équilibrer le risque empirique et le terme de complexité du modèle ($\|w\|^2$), ξ_i est l'erreur entre la valeur réelle et estimée, ξ_i^* représente la variable d'écart pour indiquer la distance de l'échantillon en dehors de ε – tube, ε égale à 0.1000 et v représente le vecteur des variables indépendantes.

En tant que problème d'optimisation non linéaire, les multiplicateurs de Lagrange peuvent être utilisés pour résoudre ce problème (équation III.3) (Ammi et al. 2021).

$$\begin{cases} \max \mathrm{R}(a_{\mathrm{i}}, a_{\mathrm{i}}^*) = \sum_{i=1}^{N} y_{\mathrm{i}}(a_i, a_i^*) - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}(a_i, a_i^*)\left(a_j, a_j^*\right)K(x_i, x_j) \\ \text{sujet à : } \sum_{i=1}^{N} y_i(a_i, a_i^*) = 0 \\ 0 \le a_i, a_i^* \le C/N \\ \sum_{i=1}^{N}(a_i + a_i^*) \le C.v \end{cases} \quad \text{III.3}$$

$K(x_i, x_j)$ est la fonction de noyau satisfaisant les conditions de Mercer, a_i et a_i^* sont les multiplicateurs de Lagrange. L'équation III.1 devient l'équation III.4 (Ammi et al. 2021).

$$f(x_{\mathrm{i}}) = \sum_{i=1}^{N}(a_i - a_i^*)K(x - x_i) + b\,, i = 1,2, \ldots, N \quad \text{III.4}$$

III.2.2. Procédure de modélisation

La procédure de modélisation suivie dans ce travail est constituée de six étapes suivantes :

1. Collection d'une base de données disponibles dans les littératures, qui se divise par la suite en trois d'autres bases utilisées pour la modéliser de la rétention des MO lors de l'osmose directe en utilisant les MVS.
2. Prétraitement et analyse statistique basées sur le calcul du minimum, maximum, déviation standard (Ecart type) et la moyenne de chaque composant de la base.
3. Modélisation par MVS en utilisant plusieurs fractionnements de la base de données, fonctions de noyau différentes et les paramètres d'algorithme ;
4. Comparaison entre les modèles de MVS obtenus pour le choix du meilleur modèle obtenu ;
5. Développement des nouveaux modèles par les réseaux de neurones artificiels (RNA) et la régression linéaire multiples (RLM) en utilisant la base de données et le fractionnement optimales du modèle MVS ;
6. Comparaison entre les trois modèles obtenus : MVS, RNA et RLM.

Les étapes de la procédure de modélisation sont illustrées par la figure III.1.

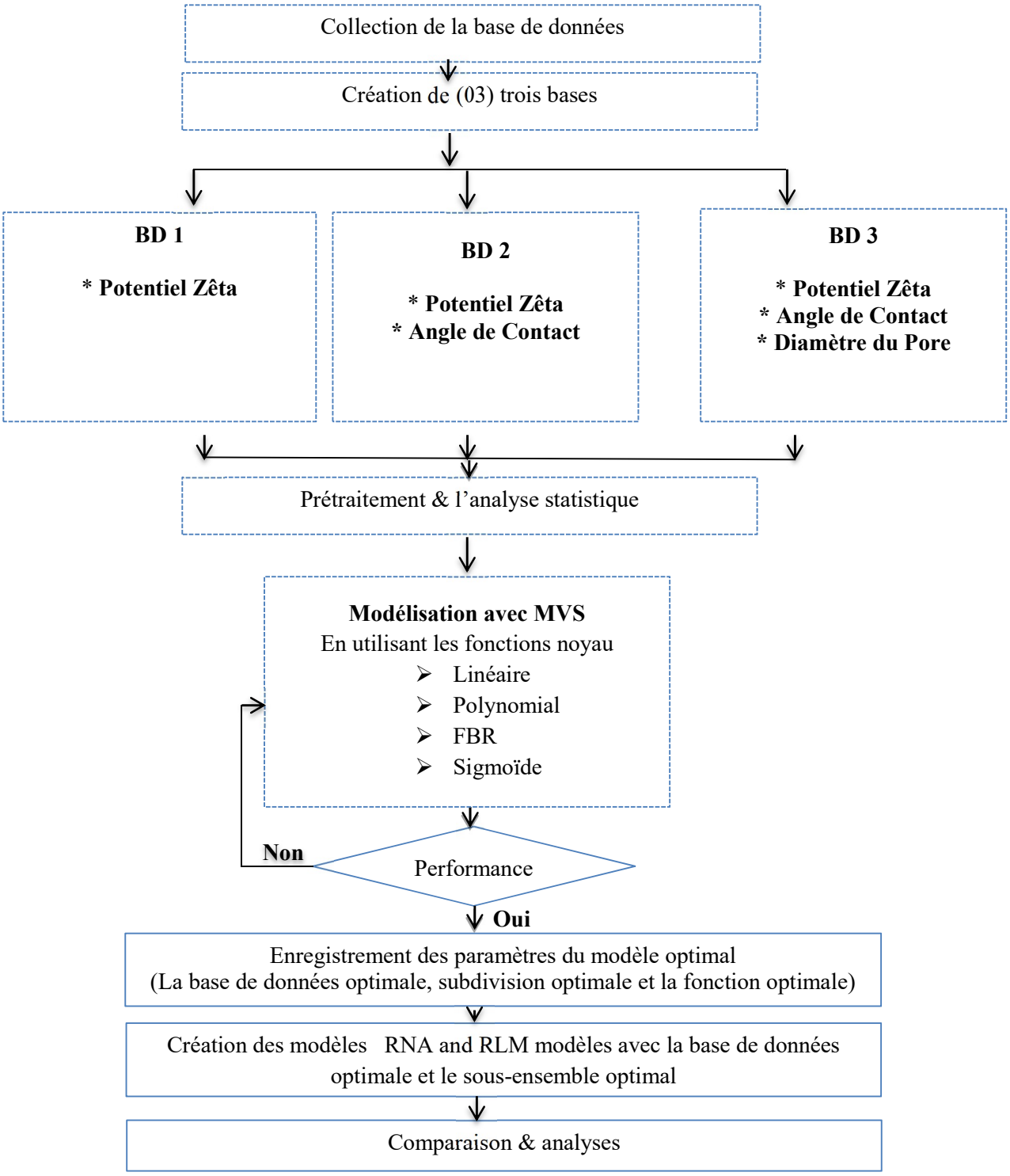


Figure.III.1. Démarches à suivre pour modéliser la rétention des MO par l'OD.

III.2.2.1. Collection de la base de données, prétraitement et l'analyse statistique

Nous avons collecté une base de données disponibles sur les littératures (Alturki et al. 2013 ; Arcanjo et al. 2020 ; Cui et al. 2016 ; Heo et al. 2020 ; Im et al. 2021 ; Jamil et al. 2015 ; Kim et al.

2017 ; Kong et al. 2014 ; Lee et al. 2019 ; Li et al. 2020 ; Linares et al. 2011 ; Madson et al. 2015 ; Rastgar et al. 2020 ; Xie et al. 2012, 2013 et 2014 ; Zheng et al. 2019) afin de réunir l'ensemble des caractéristiques relatives à la rétention des MO par le procédé d'osmose directe. Le Logiciel " Get data graph " (annexe A) a été utilisé pour tirer les valeurs de la rétention des MO depuis les diagrammes représentatifs. Les entrées utilisées sont regroupées en propriétés des MO, caractéristiques membranaires et les paramètres opératoires. Pour les propriétés des MO, nous avons utilisé (le diamètre effectif d'une molécule organique dans l'eau (d_e), la longueur moléculaire, la largeur moléculaire, la profondeur moléculaire, le moment dipolaire et le logarithme du facteur de distribution octanol - eau). Les conditions opératoires prises en considération sont le pH, la vitesse d'écoulement transversale et le flux d'eau. Chaque groupe des entrées citées en avant a été exploité avec l'une des caractéristiques des membranes suivantes : la charge membranaire superficielle exprimée par le " potentiel zêta", l'hydrophobicité de la membrane donnée par "l'angle de contact" et la porosité en utilisant le diamètre du pore.

Les valeurs du diamètre effectif, la largeur de la molécule et la profondeur moléculaire sont obtenues à l'aide des équations III.5, III.6 et III.7 respectivement (Ammi et al. 2018 ; Dolar et al. 2012 ; Santos et al. 2006).

$$d_e = 0.065 * P_m^{0.0438} \quad \text{III.5}$$

$$\text{Largeur} = \frac{1}{2}\sqrt{S_{min}} \quad \text{III.6}$$

$$\text{Profondeur} = \frac{1}{2}\sqrt{S_{max}} \quad \text{III.7}$$

P_m est le poids moléculaire, S_{min} et S_{max} représentent la surface minimale et maximale de la molécule organique respectivement.

Le tableau suivant résume les entrées et la sortie de chaque base de données.

Tableau III.1. Composition de chaque base de données.

	Base de données 1	**Base de données 2**	**Base de données 3**
Entrées	d_e (g/mol)	d_e (g/mol)	d_e (g/mol)
	$LogK_{ow}$	$LogK_{ow}$	$LogK_{ow}$
	Moment dipolaire (Debye)	Moment dipolaire (Debye)	Moment dipolaire (Debye)
	Longueur (nm)	Longueur (nm)	Longueur (nm)
	Largeur (nm)	Largeur (nm)	Largeur (nm)
	Profondeur (nm)	Profondeur (nm)	Profondeur (nm)
	Potentiel Zêta (mV)	Potentiel Zêta (mV)	Potentiel Zêta (mV)
	-	Angle de contact (°)	Angle de contact (°)
	-	-	Diamètre du pore (nm)
	pH	pH	pH
	Vitesse d'écoulement transversale "VET" (m/h)	Vitesse d'écoulement transversale "VET" (m/h)	Vitesse d'écoulement transversale "VET" (m/h)
	Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)	Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)	Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)
Sortie	Rétention (%)	Rétention (%)	Rétention (%)
Taille	**333**	**193**	**115**

Les Logiciels Hyperchem 2008 et Chem bio 2014 (Annexe A) ont été utilisés pour le calcul des surfaces des molécules organiques (minimales et maximales) et la longueur moléculaire respectivement, les propriétés des molécules organiques sont répertoriées dans le tableau B.1 (Annexe B). L'analyse statistique des variables est mentionnée dans le tableau B.2 (Annexe B).

III.2.2.2. Développement des modèles MVS

Pour chaque base de données, plusieurs modèles ont été créés à l'aide du fractionnement de chaque BD en deux sous-ensembles (apprentissage et test), l'utilisation des fonctions de noyau différentes (linéaire, polynomiale, fonction de base radial et sigmoïde) et pour chaque fonction de noyau, une série de paramètres a été utilisée (gamma, Nu et dégrée) pour obtenir le meilleur modèle

possible. Le coefficient de corrélation *R et* l'erreur absolue moyenne (EAM) présenté par l'équation III.8, sont les deux paramètres utilisés pour comparer la performance des modèles développés pour prédire la rétention des MO par les membranes d'osmose directe (Ammi et al. 2020).

$$\text{EAM} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}})\right| \qquad \text{III.8}$$

$y_{i,\text{exp}}, y_{i,\text{cal}}$ sont les valeurs expérimentales et calculées respectivement, *N* est la taille de la base de données.

Le logiciel STATISTICA a été utilisé pour modéliser la rétention des MO lors du procédé d'osmose directe afin d'étudier l'impact des caractéristiques membranaires sur cette rétention.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Développement des modèles MVS

Chaque base de données a été fractionnée en deux sous-ensembles, apprentissage et test, où, plusieurs modèles de MVS ont été élaborés en exploitant ces deux sous-ensembles, les fonctions de noyau et les paramètres (paramètres d'apprentissage). Le tableau III.2 récapitule les résultats obtenus pour la première base de données utilisant le potentiel zêta comme caractéristique de la membrane.

Selon ce tableau, la fraction utilisée est de 70% pour la phase d'apprentissage et 30% pour la phase du test. Le modèle MVS développé avec la fonction linéaire du noyau donne une valeur du coefficient de corrélation de 0.5453 et une valeur de l'EAM supérieure à 8.3000%. Le second modèle créé avec la fonction (polynôme) offre une valeur de coefficient de corrélation supérieure à 0.6900 pour la phase du test et une EAM inférieur à 8.800%. Le meilleur modèle est donné par la fonction FBR (plus performant) pour cette première base de données avec une valeur de R égale à 0.7525 et EAM inférieur à 5.8750%, le dernier modèle obtenu avec la fonction sigmoïde est moins efficace par apport aux modèles précédents avec des valeurs de R et EAM pour la phase du test égales à 0.5917% et 7.9172%, respectivement. Pour cette première base de données, le modèle MVS développé pour étudier l'effet des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des MO en utilisant la fonction noyau FBR est le plus performant par apports aux autres modèles obtenus avec d'autres fonctions de noyau.

Tableau III.2. Résultats de la première base de données.

Fonction de noyau	Paramètres	Phases	Erreurs	
			R	**EAM (%)**
Linéaire	MVS N°= 93 C=18.000 Nu=0.3	Phase d'apprentissage (70 %) Phase du test (30 %) Phase totale	0.4433 0.5453 0.4707	10.1288 8.3192 9.5854
Polynomial	MVS N°= 73 C=10.000 Nu= 0.2 Degree= 4 Gamma= 0.2 Coefficient= 2	Phase d'apprentissage (70 %) Phase du test (30 %) Phase totale	0.6961 0.6907 0.6939	9.1503 8.7934 9.0431
FBR (Fonction de Base Radial)	MVS N°= 122 C=8.000 Nu= 0.2 Gamma= 0.3	Phase d'apprentissage (70 %) Phase du test (30 %) Phase totale	0.7454 0.7525 0.7451	6.5714 5.8747 6.3622
Sigmoïde	MVS N°= 96 C= 15.000 Nu=0.4 Gamma = 0.1 Coefficient= 2	Phase d'apprentissage (70 %) Phase du test (30 %) Phase totale	0.4145 0.5917 0.4636	9.3139 7.9172 8.8983

Le tableau III.3 résume les résultats de la deuxième base de données qui contient le potentiel zêta et l'angle de contact comme caractéristiques de la membrane. La fraction utilisée dans ce cas est de 80% pour la phase d'apprentissage et 20% pour la phase du test. Le modèle généré avec la fonction linéaire donne une valeur de R égale à 0.7341 et EAM supérieur à 9.92%. Le modèle avec la fonction polynomiale donne des valeurs égales à 0.7825 pour le coefficient de corrélation et 8.9716% pour

l'EAM. Le meilleur modèle pour cette base de données est créé avec la fonction noyau FBR illustré par une valeur de R égale à 0.8526 et EAM inférieure à 8.0700% et le dernier modèle obtenu par la fonction sigmoïde est le moins performant par apport aux modèles précédents donné par les valeurs de R et EAM qui sont égales respectivement à 0.7138 et 9.3985 %. Pour la seconde base de données, le modèle qui est créé avec la fonction FBR comme une fonction de noyau est le plus performant parmi tous les autres modèles.

Tableau III.3. Résultats de la seconde base de données.

Fonction de noyau	**Paramètres**	**Phases**	**Erreurs**	
			R	**EAM (%)**
Linéaire	MVS N°= 39 C=3.000 Nu=0.2	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.5527 0.7341 0.6947	6.1685 9.9283 6.9191
Polynomial	MVS N°= 64 C= 8.0000 Nu = 0.2 Dégrée = 3 Gamma = 0.3 Coefficient= 2	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.7478 0.7825 0.7591	5.4302 8.9716 6.1458
FBR (Fonction de Base Radial)	MVS N°= 87 C=3.000 Nu = 0.4 Gamma =0.5	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.7231 0.8526 0.7682	4.4298 8.0672 5.1649
Sigmoïde	MVS N° = 34 C = 9.000 Nu =0.2 Gamma = 0.1 Coefficient = 1	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.5432 0.7138 0.5898	6.2312 9.3985 6.8712

La troisième base de données formée par le potentiel zêta, l'angle de contact et le diamètre du pore comme caractéristiques membranaires a été modélisée avec différents paramètres et différentes fonctions de noyau, le tableau III.4 présente ses résultats. La fraction 80% pour la phase d'apprentissage et 20% pour la phase du test a été utilisée durant cette étape. Suivant ce tableau, les valeurs de R et EAM de cette base de données sont les plus faibles par apports aux résultats précédents (première et deuxième base de données), le modèle créé avec la fonction du noyau linéaire donne des valeurs de 0.6649 et 15.5788% pour R et EAM séquentiellement. Le modèle présenté par la fonction polynomiale donne une valeur de R égale à 0.7880 et EAM supérieur à 10.31%, le modèle MVS qui a utilisé la fonction FBR comme une fonction noyau génère une valeur de R égale à 0.8124 et EAM égale à 7.4933%. Le modèle avec la fonction sigmoïde fournit une valeur de coefficient de corrélation égale à 0.4328 et EAM supérieur à 12.31%. En conséquence de cela, le modèle crée avec FBR est le plus performant parmi tous les autres modèles.

Tableau III.4. Résultats de la troisième base de données.

Fonction de noyau	**Paramètres**	**Phases**	**Erreurs**	
			R	**EAM (%)**
Linéaire	MVS N°= 13 C=10.000 Nu=0.1	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.4734 0.6649 0.5234	17.4101 15.5788 17.0373
Polynomial	MVS N° = 44 C = 10.000 Nu = 0.5 Gamma = 0.3 Coefficient =3 Dégrée = 3	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.7693 0.7880 0.7688	8.5211 10.3110 8.8854
FBR (Fonction de Base Radial)	MVS N° =58 C= 10.000 Nu = 0.5 Gamma = 0.3	Phase d'apprentissage (80 %) Phase du test (20 %) Phase totale	0.7398 0.8124 0.7535	6.7877 7.4933 6.9313
	MVS N° = 34	Phase d'apprentissage (80 %)	0.3492	11.6417

Sigmoïde	C = 6.000 Nu = 0.3 Gamma = 0.3 Coefficient =3	Phase du test (20 %) Phase totale	0.4328 0.3638	12.3188 11.7795

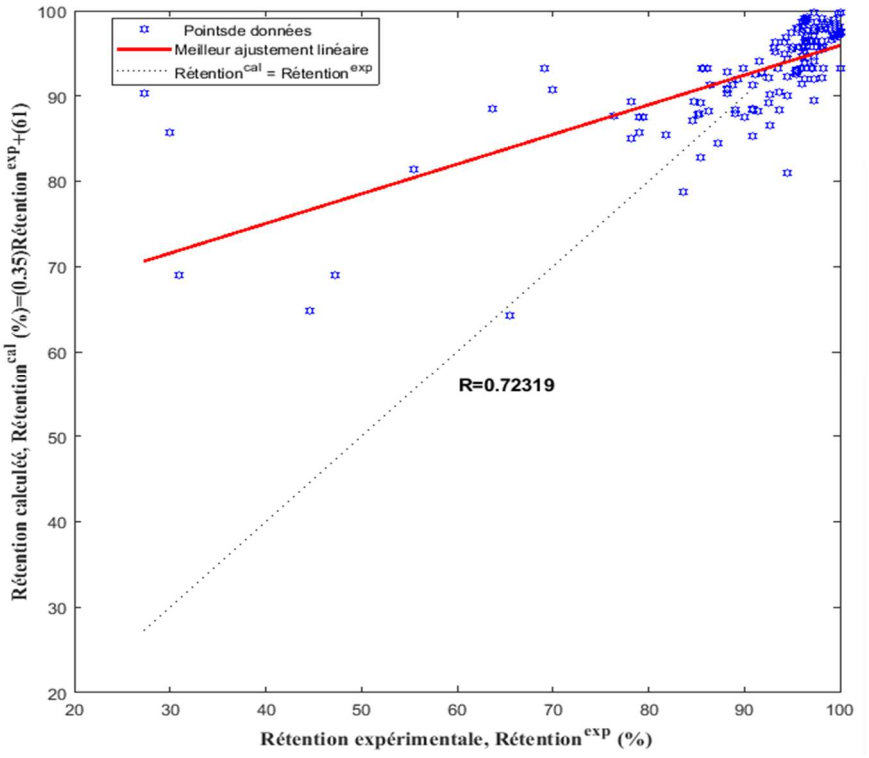
Selon les résultats précédents, le meilleur modèle MVS pour étudier l'impact des caractéristiques de la membrane d'OD sur la rétention des MO est le modèle développé par la deuxième base de données BD2 avec angle de contact et potentiel zêta comme caractéristique de la membrane et la fonction du noyau FRB.

Ces résultats signifient que la modélisation de la rétention des MO est plus performante avec la coexistence de la charge superficielle de la membrane (potentiel zêta) et de l'hydrophobicité (angle de contact) comme caractéristiques membranaires. Cette performance est comparée à la modélisation utilisant uniquement la charge superficielle de la membrane d'un côté et la porosité comme d'autre caractéristique en plus que la charge et l'hydrophobicité d'autre coté. Le Tableau III.5 illustre la structure du modèle optimal.

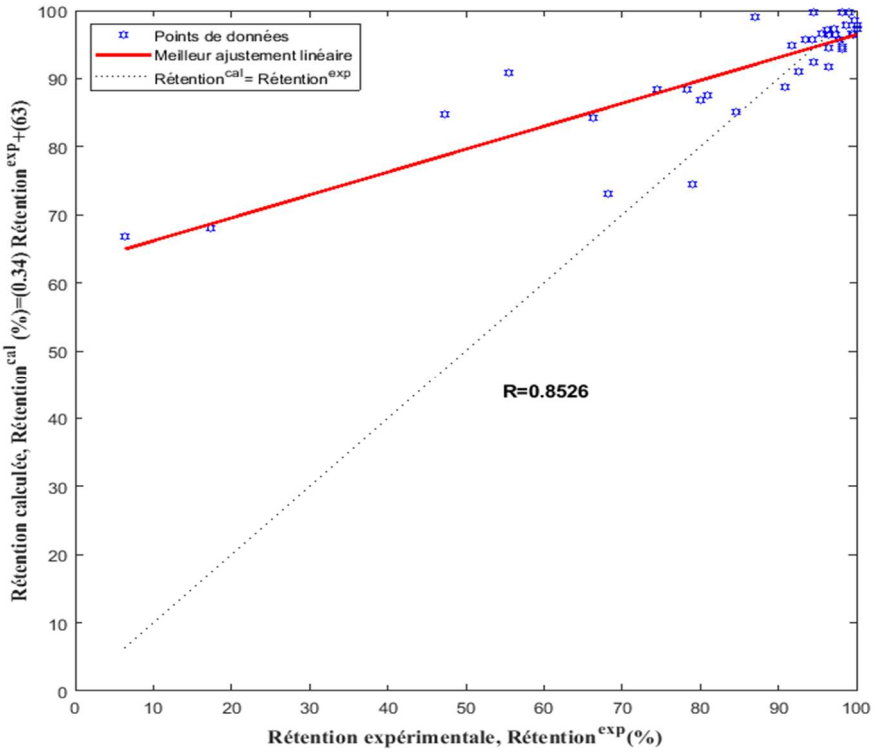
Tableau III.5. Structure du modèle optimal.

Base de données	**Fraction de la BD**	**Paramètres du MVS**	**Fonction noyau**	**Paramètres de la fonction noyau**
DB2 11 Inputs 1 Output	80% pour la phase d'apprentissage 20% pour la phase du test	MVS N°= 87 C=3.000 Nu= 0.4	FRB Fonction Base Radial	Gamma= 0.5

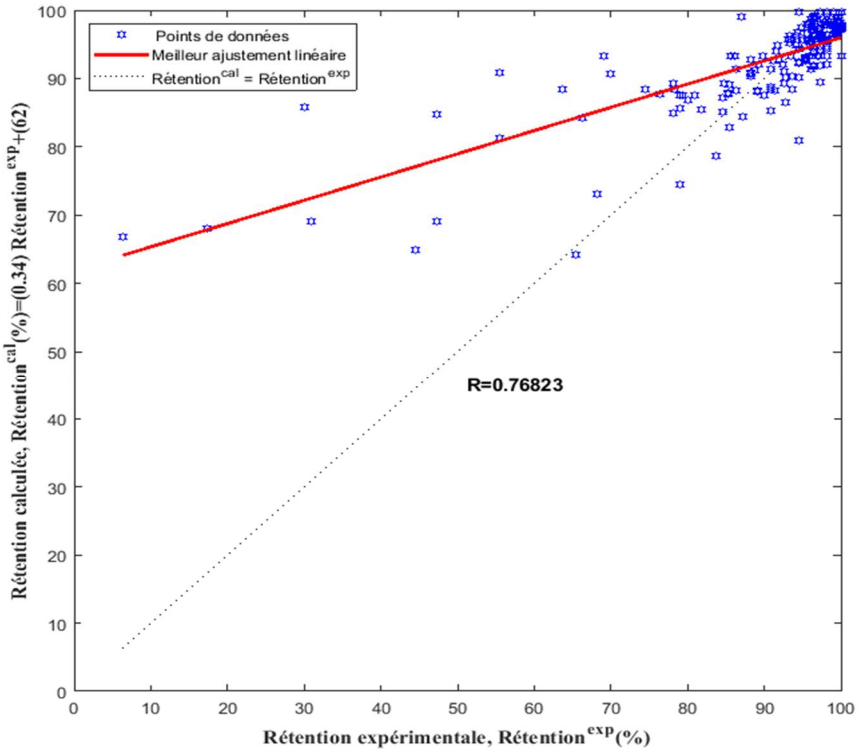
Le schéma et les paramètres de la régression linéaire ont été génères directement avec la fonction MATLAB « Postreg ». La figure III.2 démontre, pour chaque phase, une comparaison entre les valeurs expérimentales de la rétention des MO et les valeurs calculées (prédites) par le modèle optimal du MVS obtenu. Les paramètres idéaux du vecteur sont [α = 1 (pente), β = 0 (interception), R = 1.0000]. Pour notre modèle, la phase d'apprentissage est donnée par [α, β et R] égal à [0.35, 61 et 0.7231], la phase du test est présentée avec des valeurs de [α, β et R] égale à [0.34, 63 et 0.8526] et la phase totale est traduite par les valeurs suivantes [0.34, 62 et 0.7682].


Pointsde données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal = Rétention^exp
R=0.72319
Rétention calculée, Rétention^cal (%)=(0.35)Rétention^exp+(61)
Rétention expérimentale, Rétention^exp (%)

(a)


Points de données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal= Rétention^exp
R=0.8526
Rétention calculée, Rétention^cal (%)=(0.34) Rétention^exp+(63)
Rétention expérimentale, Rétention^exp(%)

(b)



(c)

Figure III.2. Schéma de la régression linéaire entre les valeurs de la rétention expérimentales et prédites : (**a)** phase d'apprentissage, **(b)** phase du test et **(c)** phase totale.

III.3.2. Développement des modèles RNA et RLM

La structure du modèle (MVS) le plus performant (base de données et sous-ensemble) a été utilisée pour la génération de deux autres modèles ; le premier est les réseaux de neurones artificiels (RNA) et le deuxième est la régression linéaire multiples (RLM) afin de prédire la rétention des MO par les membranes d'OD.

III.3.2.1. Réseaux de Neurones Artificiels

RNA est l'un des outils d'apprentissage automatique les plus populaires ; récemment, cet outil a été utilisé pour la modélisation de différents systèmes complexes en raison de ses performances. RNA de type perceptron multicouches contient généralement trois couches (appelées aussi "unités") : une couche d'entrée (CE), une couche cachée (CC) et une dernière de sortie (CS). Les variables d'entrée (obtenues à partir des systèmes externes) sont converties en valeurs instantanées qui sont transformées par la suite vers les valeurs de sortie. Ce processus peut être réalisé à l'aide des neurones en exploitant leurs poids et biais (Ammi et al. 2020 ; Darwish et al. 2007 ; Melzi et al. 2019).

La deuxième base de données (BD2) avec le sous-ensemble optimal (80% pour la phase d'apprentissage et 20% pour la phase du test) a été utilisée pour cette modélisation. Les fonctions de transfert (fonctions d'activation) utilisées dans la couche cachée étaient la fonction logistic, la fonction tangh, la fonction exponentielle et la fonction sine. Dans la couche de sortie, la fonction identité a été exploitée. Le nombre de neurones dans la CC est varié entre trois (03) et vingt-cinq (52), la couche de sortie est modélisée avec un seul (1) neurone et onzième (11) neurones pour la couche d'entrée. Le tableau III.6 présente les résultats obtenus.

Tableau III.6. Résultats obtenus par le modèle RNA.

Algorithme d'apprentissage	**Fonction de Transfer**		**Nombre de neurone dans la CC**	**Phase**	***R***	**EAM (%)**
	Couche cachée	**Couche de sortie**				
BFGS 42	Logistic	Identité	3	Apprentissage Test Totale	0.8710 0.8520 0.8684	5.2224 3.7986 4.9420
BFGS 35	Tangh	Identité	3	Apprentissage Test Totale	0.8704 0.8723 0.8684	4.8853 4.6708 4.8431
BFGS 10	Exponentiel	Identité	13	Apprentissage Test Totale	0.8178 0.8366 0.8156	5.8350 5.2648 5.2727
BFGS 25	Sine	Identité	4	Apprentissage Test Totale	0.6171 0.6682 0.6148	7.2929 7.1627 7.7732

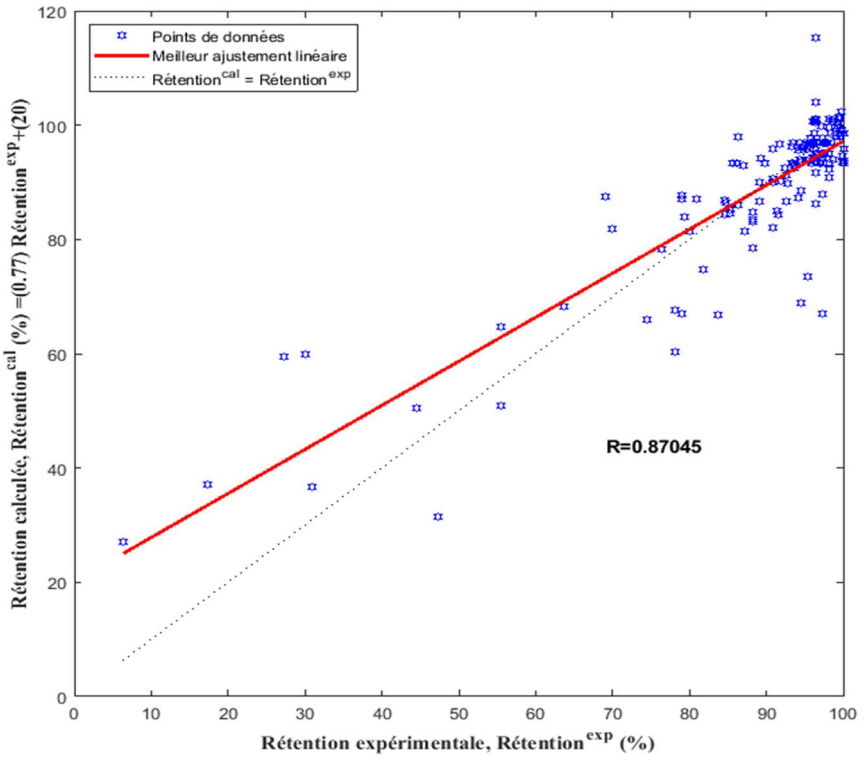
Le choix de la performance d'un modèle parmi tous les modèles développés est basé sur la valeur de R pour la phase du test. La lecture du tableau précédent exprime que, premièrement, tous les modèles du RNA développés ont donné des valeurs du R supérieures à 0.80 à l'exception du 4ème modèle crée à l'aide de la fonction "sine" comme une fonction de transfert dans la couche cachée qui

a donné une valeur de R inférieur à 0.70. Ces résultats indiquent l'aptitude des modèles RNA développés pour prédire la rétention des MO par les membranes d'OD.

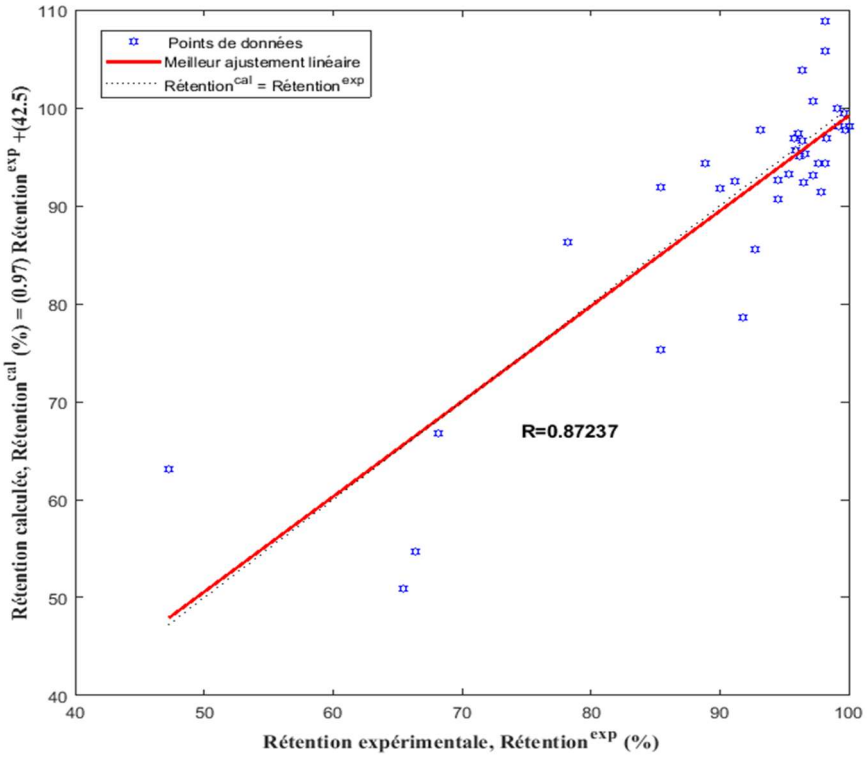
Deuxièmement, le modèle optimal a été généré par le BFGS comme algorithme d'apprentissage, les fonctions tangh et l'identité (purelin) sont les fonctions de transfert dans les couches cachée et sortie, respectivement. Le nombre de neurones est onze (11), trois (03) et un neurone (01) dans les couches d'entrée, cachée et sortie, respectivement. Cette configuration représente le modèle le plus efficace parmi les quatre modèles crées.

La figure suivante III.3 illustre le schéma des vecteurs linéaires obtenus par la fonction " Postreg " du MATLAB. Cette figure n'est qu'une comparaison entre les valeurs expérimentales de la rétention des MO par l'OD et les valeurs prévues établies par le meilleur modèle RNA développé. Comme nous l'avons déjà mentionnée, les vecteurs de concordances idéaux sont habituellement représentés par [α = 1 (pente), β = 0 (interception), R = 1.0000].

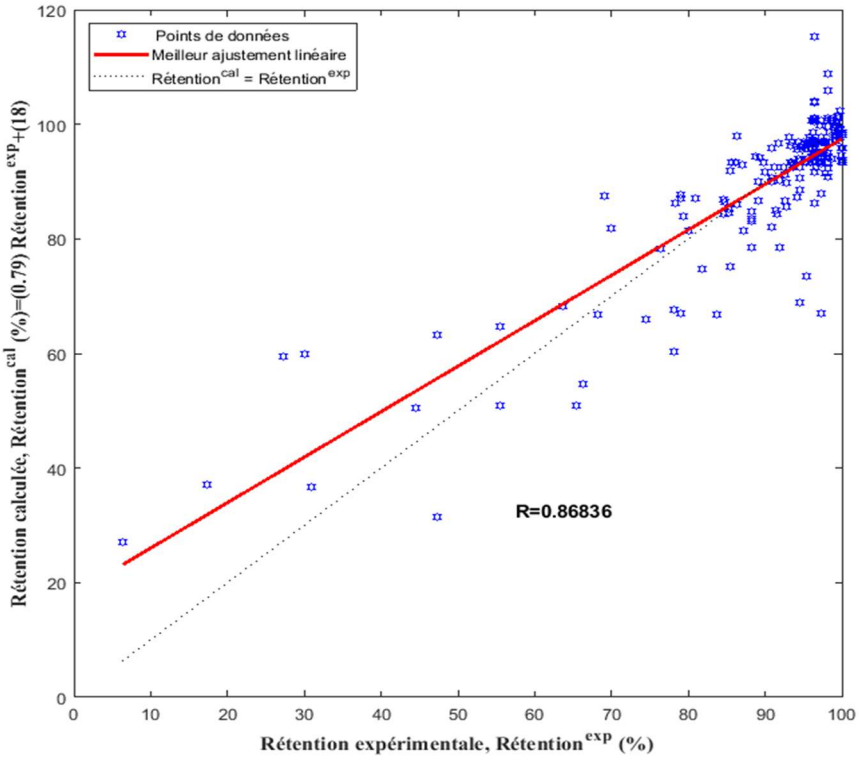
Pour le modèle de RNA obtenu, la phase d'apprentissage a été générée avec [α, β et R] égale à [0.77, 20 et 0.8704], la phase du test offre un vecteur avec des valeurs égales à [0.97, 42.5 et 0.8723] et la phase totale a été montrée avec [0.79, 18 et 0.8683].



(a)



(b)



(c)

Figure III.3. Schéma de la régression linéaire entre les valeurs de la rétention des MO expérimentales et prédites : **(a)** phase d'apprentissage, **(b)** phase du test et **(c)** phase totale.

III.3.2.1.1 Analyse de sensibilité

Pour étudier l'impact de chaque entrée sur la sortie, l'analyse de sensibilité est recommandée, de ce fait, une méthode développée par Garson 1993 et exploitée par la suite par Gevery et al .2003, appelée la méthode des poids, cette méthode consiste à calculer un paramètre nommé "importance relative" (IR) qui reflète l'influence de chaque variable en pourcentage, le processus pour calculer sa valeur est donné par les étapes suivantes (Ammi et al. 2020 ; Melzi et al. 2019).

Etape 1 : $P_{i\,j} = \left|w^i\, w^j\right|$ III.9

Etape 2 : $Q_{i\,j} = \frac{P_{i\,j}}{\sum_{i=1}^{i=n} P_{i\,j}}$ III.10

Etape 3 : $S_i = \sum_{i=1}^{i=n} Q_{i\,j}$ III.11

Etape 4 : $RI(\%) = 100 * \frac{S_I}{\sum_{i=1}^{i=n} S_i}$ III.12

Où, w^i , w^j sont les connections du poids des couches d'entrée-cachée et cachée-sortie respectivement (les valeurs des connections du poids sont données en annexe B)

La figure suivante représente les valeurs de la relative importance de chaque variable sur la sortie pour le modèle RNA développé. D'après cette figure, il est clairement indiqué que le diamètre effectif et la profondeur sont les plus influencés sur la rétention, qui donne une information directe sur la nature des mécanismes dominante dans le processus d'osmose directe qui est la taille moléculaire. En deuxième classe, on trouve, le flux de perméat, le logarithme du coefficient du partage, la longueur, la largeur, le pH et la potentiel zêta avec des valeur entre 7% et 10%. La vitesse d'écoulement, l'angle de contact et le moment dipolaire sont présentés avec des valeurs très faibles qui nous renseigne sur leurs effets sur la rétention des MO par l'OD.

Les caractéristiques membranaires ont des impacts différents, cependant, la charge superficielle a une influence relativement bonne avec une valeur de IR égale de 7%, par contre, l'angle de contact présente un impact relativement faible indiqué par la valeur de IR qui est d'ordre 4%.

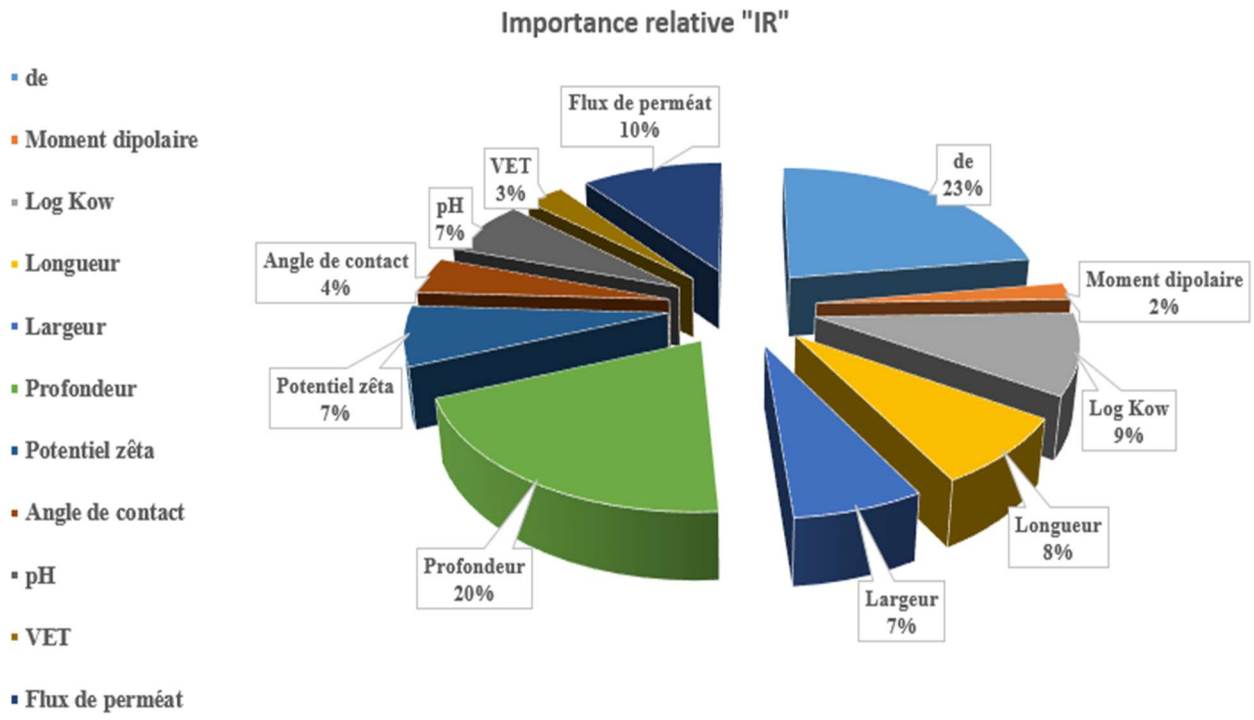


Figure III.4. Analyse de sensibilité pour le modèle RNA**.**

III.3.2.2. Régression linéaire multiples (RLM)

La régression linéaire multiples est un outil statistique destiné principalement pour la modélisation des systèmes linéaires. Elle consiste à utiliser les relations quantitatives entre les entrées (inputs) et l'objectif (output), comme cité sur l'équation III.13 (Ammi et al. 2020 ; Melzi et al. 2019).

$$y_{i,\text{cal}} = B + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{\substack{i=N \\ j=M}} A_j X_{i,j} \qquad \text{III.13}$$

$y_{i,\text{cal}}$ est la valeur prévue de la rétention (calculée), B représente l'intercept, A_j est la constante de chaque entrée, $X_{i,j}$ sont les entrées, N et M sont les dimensions de la BD.

Les paramètres optimaux du modèle MVS (base de données avec le sous-ensemble formé de 80% de la BD) ont été utilisés pour la création du RLM modèle en vue de prédire la rétention des MO durant le procédé d'OD. La performance du modèle est testée par la phase du test 20%. Les valeurs de la rétention prédites par le modèle RLM sont obtenues à l'aide de l'équation III.14.

$$\text{Rétention}_{\text{MO}} = B + \sum_{\substack{i=1 \\ j=1}}^{\substack{i=193 \\ j=11}} A_j X_{i,j} \qquad \text{III.14}$$

La rétention des MO par l'OD obtenue par le modèle RLM est donnée par l'équation III.15.

$$\begin{aligned}\text{Rétention}_{\text{MO/OD}} &= 17.6436\, d_{\text{e}} - 0.1964\, LogK_{ow} \\ &- 1.3516\ \text{Moment dipolaire} + 19.1273\ \text{Longueur} \\ &+ 29.1402\ \text{Largeur} + 15.7089\ \text{Profondeur} \\ &+ 0.0024\ \text{Potential Zéta} + 0.0981\ \text{Angle de contact} \\ &+ 0.2791\ \text{pH} - 0.0116\ \text{VET} + 0.4267\ \text{Water flux}\end{aligned} \qquad \text{III.15}$$

Le diamètre effectif, la longueur, la largeur et la profondeur sont les entrées ayant les facteurs les plus influencés sur la rétention des molécules organiques. Le potentiel zêta, l'angle de contact, le pH et le flux d'eau sont présentés avec des facteurs ayant un faible impact sur la valeur de la rétention. La vitesse d'écoulement transversale (VET), $LogK_{ow}$ et le moment dipolaire sont donnés avec des facteurs négatifs. En appuyant sur ce modèle, l'impact des caractéristiques de la membrane sur la rétention des molécules organiques durant le procédé d'osmose directe est remarquable, car l'augmentation du potentiel zêta (représente la charge superficielle membranaire) conduit à l'élévation de la rétention des MO qui est exprimée par l'existence d'un facteur positif dans l'équation III.11. En plus, l'angle de contact qui identifie l'hydrophobicité de la membrane a le même effet sur la rétention des molécules organiques par l'OD, qui se reflète également par la présente d'un facteur positif comme cité dans l'équation précédente.

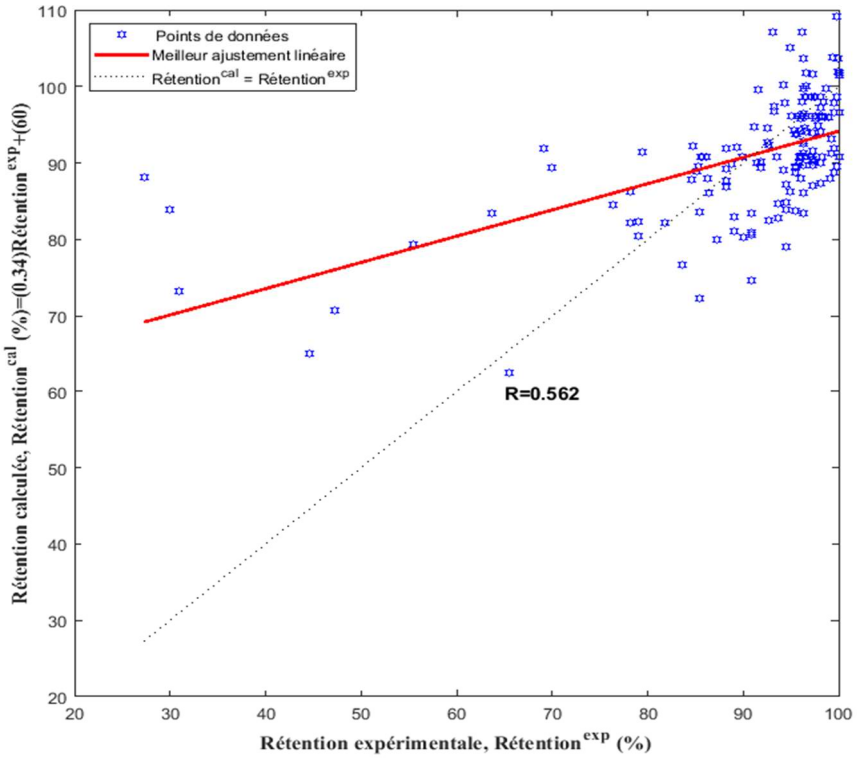
En résumé, selon le modèle RLM de la rétention des MO par les membranes d'OD développé, la rétention des MO est proportionnelle aux caractéristiques de la membrane. Le tableau III.7 résume les résultats de la performance du modèle RLM obtenu.

Tableau III.7. Les résultats du modèle RLM.

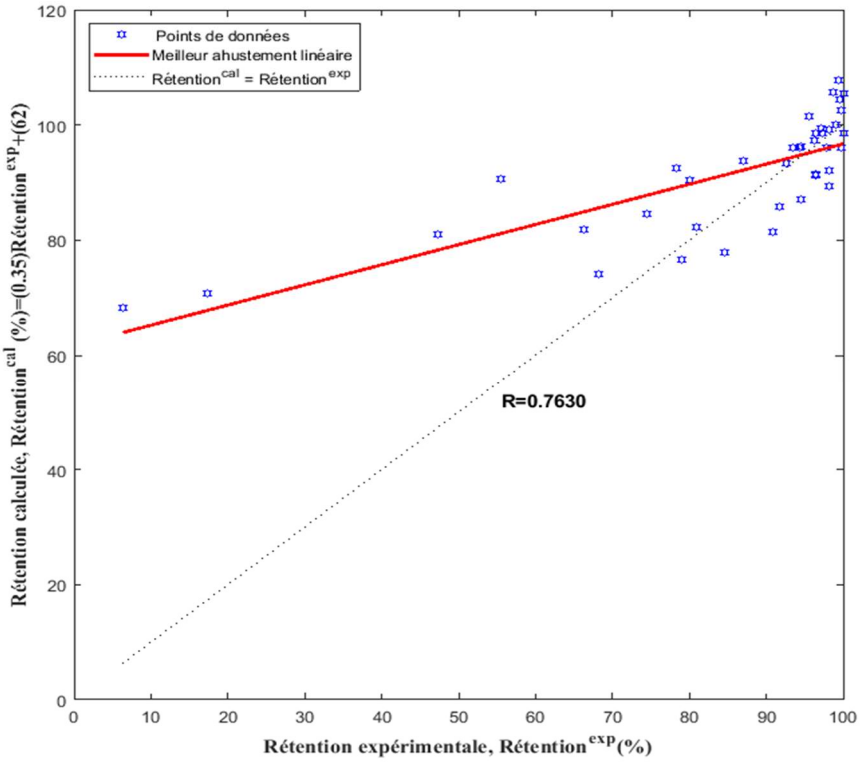
Phase	***R***	**EAM (%)**
Phase d'apprentissage	0.5620	6.5094
Phase du test	0.7630	9.2871
Phase totale	0.6155	7.0707

La figure III.5 montre le modèle du vecteur linéaire, cette figure est une évaluation des valeurs expérimentales de la rétention des MO et les valeurs calculées par le modèle RLM développé. La phase d'apprentissage est donnée par les valeurs [α, β et R] égale à [0.34, 60 et 0.5620], le vecteur de

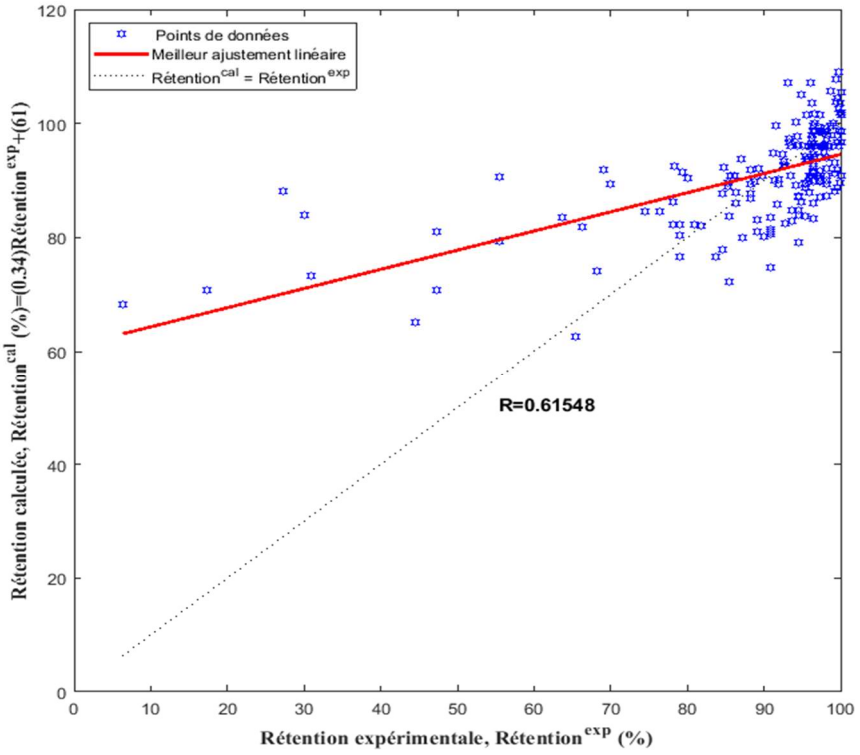
la phase du test est présenté par [0.35, 62 et 0.7630] et la phase totale est donnée par [0.34, 61 et 0.6154].



(a)



(b)



(c)

Figure III.5. Schéma de la régression linéaire entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées : **(a)** phase d'apprentissage, **(b)** phase du test et **(c)** phase totale.

III.3.3. Comparaison entres les modèles obtenus MVS, RNA et RLM

La comparaison entre les modèles MVS, RNA et RLM obtenus consiste à extraire le modèle le plus performant entre eux. À cette fin, en plus du coefficient de corrélation et l'EAM, d'autres erreurs statistiques, soit la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM), l'erreur prédictive du modèle (EPM) et l'erreur type de prédiction (ETP) ont été utilisées pour comparer les phases du test de chaque modèle. Ces erreurs sont obtenues par les équations suivantes (Ammi et al. 2020 ; Darwish et al. 2007 ; Melzi et al. 2019 ; Fissa et al. 2019).

$$\mathrm{REQM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i,exp} - y_{i,\mathrm{cal}}\right)^2}{N}} \qquad \text{III.16}$$

$$\mathrm{EPM}(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{(y_{i,\mathrm{exp}} - y_{i,\mathrm{cal}}}{y_{i,\mathrm{exp}}}\right| \qquad \text{III.17}$$

$$\mathrm{ETP}(\%) = \frac{\mathrm{REQM}}{Y_{\mathrm{e}}} \times 100 \qquad \text{III.18}$$

$y_{i,\mathrm{exp}}$, $y_{i,\mathrm{cal}}$ sont les valeurs expérimentales et calculées respectivement, *N* est le nombre des données et Y_{e} représente la moyenne des valeurs expérimentales.

Le tableau suivant résume les valeurs des erreurs statistiques.

Tableau III.8. Comparaison statistique entre les modèles.

Modèle	*R*	EAM (%)	REQM (%)	EPM (%)	ETP (%)
MVS	0.8526	8.0672	15.9551	39.5809	18.6216
RNA	0.8723	4.6708	6.2630	5.7765	6.8415
RLM	0.7630	9.2871	16.3703	41.5978	19.1061

Tableau III.8 montre la comparaison entre la performance des trois modèles optimaux obtenus. L'ordre décroissant des valeurs du coefficient de corrélation R indique que le modèle de RNA est le plus performant entre les trois modèles développes avec une valeur de R égale à 0.8723. Au profit de notre modèle MVS, il est mieux que le modèle de RLM pour la prédiction de la rétention des MO lors de l'OD avec une valeur de R égale à 0.8526 pour le modèle MVS et une valeur de R égale à 0.763 pour le modèle de RLM.

L'histogramme de l'EAM (donné par la figure III.6) montre que le modèle MVS a une valeur (8.0672%) inférieure à la valeur du modèle RLM (9.2871%) et supérieure à celle du modèle RNA obtenu (4.6708%). La REQM du modèle MVS présente par une valeur (15.9500%) supérieure par apport à la valeur de RNA (6.2623%) et inférieure à la valeur de RLM (qui est 16.3703%). Pour l'EPM, les modèles MVS et RLM ont des valeurs supérieures à celle du modèles RNA. Le modèle MVS offre une valeur inférieure à 40% et égale à 39.58%, le modèle RLM génère une valeur supérieure à 40% et égale à 41.5978%. La meilleure valeur de l'EPM est donnée par le modèle RNA qui est inférieure à 6% et égale à 5.7765%. Le modèle RNA donne une valeur d'ETP inférieures à celles des deux autres modèles, leurs valeurs sont respectivement 18.6216%, 6.8415% et 19.1061% pour les modèles MVS, RNA et RLM.

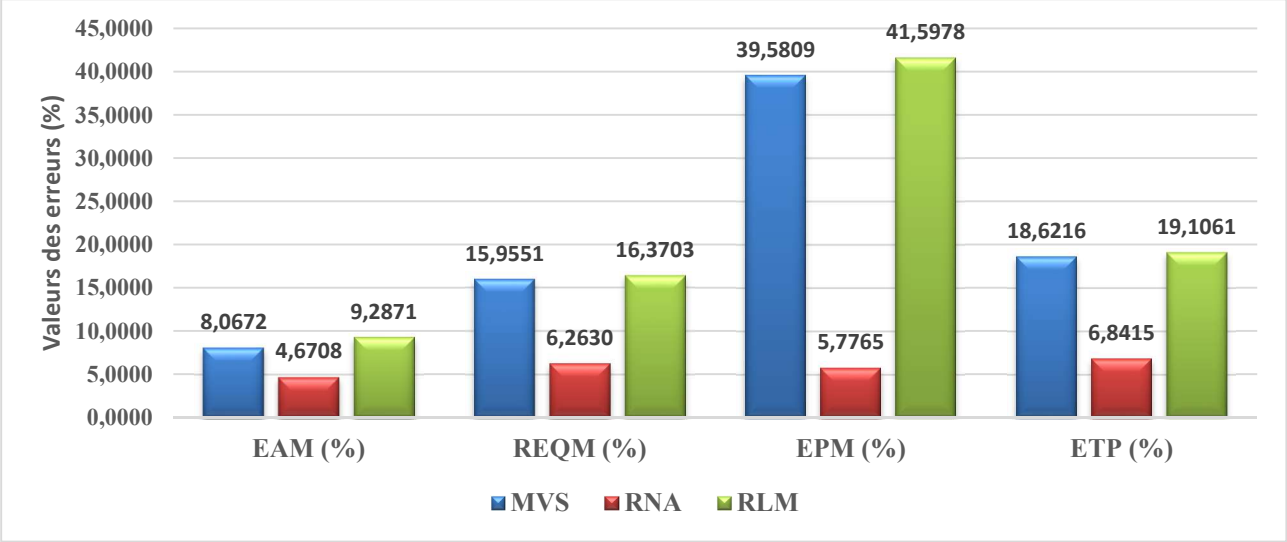


Figure III.6. Comparaison statistique entre les modèles obtenus.

III.4. Conclusion

Cette contribution découvre l'utilisation de la méthode MVS dans le processus d'osmose directe dont le but est de revoir l'impact des caractéristiques de la membrane sur la rétention des molécules organiques. Cependant, de nombreux modèles ont été créés avec divers entrées y compris les descripteurs (propriétés) des MO, les caractéristiques membranaires et les paramètres d'exploitation.

Les modèles MVS générés démontrent l'existence d'une liaison directe entre la rétention des molécules organiques et les caractéristiques de la membrane d'OD. Cette relation se traduit par la variation des modèles de la rétention obtenue selon les caractéristiques des membranes.

La comparaison entre les modèles MVS développés en utilisant différents paramètres et différentes fonctions de noyau décrit que le modèle créé avec FBR (Fonction base Radial) est le plus performant parmi les autres. En outre, la base de données qui contient le potentiel zêta ainsi que l'angle de contact comme caractéristiques de la membrane et la subdivision de 80% pour la phase d'apprentissage et 20% pour la phase du test forment la meilleure structure qui donne le modèle le plus performant.

De plus, nombreux modèles RNA et RLM ont été élaborés à l'aide de cette structure, en exploitant pour le RNA, différentes fonctions de transfert dans la couche cachée, la fonction "identité" pour la couche de sortie et un nombre des neurones varié dans la couche cachée. Cette combinaison montre que le modèle RNA créé avec BFGS comme algorithme d'apprentissage, "tangh" et "identité"

comme les fonctions d'activation dans la couche cachée et sortie, respectivement, présente le modèle le plus performant parmi tous les autres modèles générés.

La hiérarchisation de la performance de tous ces modèles montre que le modèle MVS est plus performant que le modèle RLM et il est proche du modèle RNA, cette classification est basée sur les valeurs du coefficient de corrélation "R" et l'Erreur Absolue Moyenne qui sont (R = 0.8526 et EAM = 8.0672 %) pour le modèle MVS, (R = 0.8723 et EAM = 4.6708 %) pour le modèle RNA et (R = 0.7630 et EAM = 9.2781 %) pour le modèle RLM. Ce travail a étudié également la précision de chaque modèle en utilisant La REQM, l'EPM et l'ETP qui ont montré la supériorité du modèle de RNA par apports aux autres modèles.

Références

Aghilesh K., Mungray A., Agarwal S., Ali J. et Garg M. C. (2021). "Performance optimisation of forward-osmosis membrane system using machine learning for the treatment of textile industry wastewater". Journal of Cleaner Production; 289 125690. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125690.

Alturki A. A., McDonald J. A., Khan S. J., Price W. E., Nghiem L. D. et Elimelech M. (2013). "Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process". Separation and Purification Technology; 103 258-266, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.036

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2021). "Stacked neural networks for predicting the membranes performance by treating the pharmaceutical active compounds. Neural Computing and Applications"; 33 (19) 12429-12444, doi:https://doi.org/10.1007/s00521-021-05876-0.

Ammi Y., Khaouane L., et Hanini S. (2018). "A model based on bootstrapped neural networks for modeling the removal of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes". Arabian Journal for Science and Engineering; 43 (11) 6271-6284. Doi:https://doi.org/10.1007/s13369-018-3484-8.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S., (2020). "A comparison of "neural networks and multiple linear regressions" models to describe the rejection of micropollutants by membranes". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske; 69 (3-4) 111-127. doi: https://doi.org/10.15255/KUI.2019.024

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2021). "An artificial intelligence approach for modeling the rejection of anti-inflammatory drugs by nanofiltration and reverse osmosis membranes using kernel support vector machine and Neural Networks". Comptes Rendus. Chimie ; 24 (2) 243-254.

Arcanjo G. S., Costa F. C., Ricci B. C., Mounteer A. H., DE Melo E.N., Cavalcante B. F.et Amaral M. C. (2020). "Draw solution solute selection for a hybrid forward osmosis-membrane distillation module: effects on trace organic compound rejection, water flux and polarization". Chemical Engineering Journal; 400 125857, doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125857.

Bowen W. R., Jones M. G., Welfoot J. S. et Yousef H. N. (2000). "Predicting salt rejections at nanofiltration membranes using artificial neural networks". Desalination; 129 (2) p147-162.

Cath T.Y., Childress A. E., Elimelech M. (2006). "Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments". Journal of membrane science; 281 (1-2) 70-87. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.05.048

Chung T. S., Zhang S., Wang K. Y., Su J. et Ling M.M. (2012). "Forward osmosis processes: yesterday, today and tomorrow". Desalination; 287 78-81, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.12.019.

Cordier C., Guyomard K., Stavrakakis C., Sauvade P., F. Coelho et Moulin P. (2020) "Culture of microalgae with ultrafiltered seawater: a feasibility study", SciMedicine Journal; 2 (2) 56-62. Doi: https://doi.org/10.28991/SciMedJ-2020-0202-2.

Cui Y., Liu X., Y. Chung T. S., Weber M., Staudt C.et Maletzko C. (2016). "Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene)via forward osmosis (FO) process: evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO)". Water research; 91 104-114. Doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.001.

Darwish N. A., Hilal N., Al-Zoubi H.et Mohammad A. W. (2007). "Neural networks simulation of the filtration of sodium chloride and magnesium chloride solutions using nanofiltration membranes". Chemical Engineering Research and Design; 85 (4) p. 417-430. Doi: https://doi.org/10.1205/cherd06037.

Deka P. C. (2014). "Support vector machine applications in the field of hydrology": a review. Applied soft computing 19 372-386.

Dolar D., Zokić T. I., Košutić K., Ašperger D. et Pavlović D. M. (2012). "RO/NF membrane treatment of veterinary pharmaceutical wastewater: comparison of results obtained on a laboratory and a pilot scale". Environmental Science and Pollution Research; 19 (4) 1033-1042.

Dornier M., Decloux M., Trystram G. et Lebert A. (1995)."Dynamic modeling of crossflow microfiltration using neural networks". Journal of membrane science; 98 (3) 263-273. doi: https://doi.org/10.1016/0376-7388(94)00195-5.

Fissa M. R., Lahiouel Y., Khaouane L. et Hanini S. (2019). "QSPR estimation models of normal boiling point and relative liquid density of pure hydrocarbons using MLR and MLP-ANN methods". Journal of Molecular Graphics and Modelling; 87 109-120. Doi: https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.11.013.

García-Alba J., Bárcena J. F., Ugarteburu C. et García A. (2019)."Artificial neural networks as emulators of process-based models to analyse bathing water quality in estuaries". Water research; 150 283-295.

Gur-Reznik S., Koren-Menashe I., Heller-Grossman L., Rufel O. et Dosoretz C.G. (2011). "Influence of seasonal and operating conditions on the rejection of pharmaceutical active compounds by RO and NF membranes". Desalination; 277 (1-3) 250-256. Doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.029.

Heo J., Kim S., Her N., Park C. M., Yu M. et Yoon Y. (2020)."Removal of contaminants of emerging concern by FO, RO, and UF membranes in water and wastewater". Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater; 139 176, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00005-5

Ibrar I., Yadav S., Braytee A., Altaee A., HosseinZadeh A., Samal A. K. et Fantozzi F. (2022) Evaluation of machine learning algorithms to predict internal concentration polarization in forward osmosis. Journal of Membrane Science; 646 120257. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120257

Im S. J., Lee H. et Jang A. (2021). "Effects of co-existence of organic matter and microplastics on the rejection of PFCs by forward osmosis membrane". Environmental Research; 194 110597. Doi: https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110597

Jamil S., Loganathan P., Kazner C.et Vigneswaran S. (2015). "Forward osmosis treatment for volume minimisation of reverse osmosis concentrate from a water reclamation plant and removal of organic micropollutants". Desalination ; 372 32-38, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.013

Jawad J., Hawari A. H. et Zaidi S. (2020). "Modeling of forward osmosis process using artificial neural networks (ANN) to predict the permeate flux". Desalination; 484 114427. Doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114427

Kim Y., Li S., Chekli L., Woo Y. C., Wei C. H., Phuntsho S.et Shon H. K, (2017). "Assessing the removal of organic micro-pollutants from anaerobic membrane bioreactor effluent by fertilizer-drawn forward osmosis". Journal of Membrane Science; 533 84-95. Doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.027

Kong F. X., Yang H. W., Wang X. M. et Xie Y. F. (2014). "Rejection of nine haloacetic acids and coupled reverse draw solute permeation in forward osmosis". Desalination ; 341 1-9. Doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.019

Lanteri Y., Szymczyk A.et Fievet P. (2008). "Influence of steric, electric, and dielectric effects on membrane potential". Langmuir ; 24 (15) 7955-7962, doi: https://doi.org/10.1021/la800677q

Lee H., Im S. J., Park J. H. et Jang A. (2019). "Removal and transport behavior of trace organic compounds and degradation byproducts in forward osmosis process: Effects of operation conditions and membrane properties". Chemical Engineering Journal; 375 122030. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122030

Leong W. C., Kelani R. O. et Ahmad Z. (2020). "Prediction of air pollution index (API) using support vector machine (SVM)". Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (3) 103208.

Li C., Li H., Yang Y., L. Hou A. (2020)."Removal of pharmaceuticals by fouled forward osmosis membranes: Impact of DOM fractions, Ca2+ and real water". Science of The Total Environment; 738 139757, doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139757

Linares R. V., Yangali-Quintanilla V., Li Z. et Amy G. (2011). "Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane". Water research; 45 (20) 6737-6744.

Lutchmiah K., Verliefde A.R.D., Roest K., Rietveld L.C.et Cornelissen E.R. (2014). "Forward osmosis for application in wastewater treatment": A review.Waterresearch; 58 179197. doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.045.

Madsen H. T., Bajraktari N., Hélix-Nielsen C., Van der Bruggen B. et Søgaard E. G. (2015). "Use of biomimetic forward osmosis membrane for trace organics removal". Journal of Membrane Science; 476 469-474.

doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.055

Manickam S. S. et McCutcheon J. R. (2017). Understanding mass transfer through asymmetric membranes during forward osmosis: A historical perspective and critical review on measuring structural parameter with semi-empirical models and characterization approaches. Desalination; 421 110-126.

Martinetti C. R., Childress A. E. et Cath T. Y. (2009). "High recovery of concentrated RO brines using forward osmosis and membrane distillation". Journal of membrane science 331 (1-2) 31-39. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.01.003

McGinnis R. L.et Elimelech M., (2007)."Energy requirements of ammonia–carbon dioxide forward osmosis desalination". Desalination ; 207 (1-3) 370-382, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.08.012

Melzi N., Khaouane L., Ammi Y., Hanini S., Laidi M. et Zentou H. (2019). "Comparative study of predicting the molecular diffusion coefficient for polar and non-polar binary gas using neural networks and multiple linear regressions". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske; 68 (11-12), 573-582.

Mi B. et Elimelech M. (2010). "Organic fouling of forward osmosis membranes: Fouling reversibility and cleaning without chemical reagents". Journal of membrane science; 348 (1-2) 337-345. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.11.021.

Pardeshi P.M., Mungray A. A. et Mungray A. K. (2016). "Determination of optimum conditions in forward osmosis using a combined Taguchi–neural approach". Chemical Engineering Research and Design; 109 215-225, doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.030

Rastgar M., Shakeri A., Karkooti A., Asad A., Razavi R., Sadrzadeh M. (2020). "Removal of trace organic contaminants by melamine-tuned highly cross-linked polyamide TFC membranes". Chemosphere; 238 124691, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124691

Santos J. L., de Beukelaar P., Vankelecom I. F., Velizarov S. et Crespo J. G. (2006)." Effect of solute geometry and orientation on the rejection of uncharged compounds by nanofiltration". Separation and purification technology; 50 (1) 122-131, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.015.

Shaffer D. L., Werber J. R., Jaramillo H., Lin S.et M. Elimelech. (2015). "Forward osmosis : where are we now ?" Desalination; 356 271-284, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.10.031

Shetty G. R., Malki H., et Chellam S. (2003). "Predicting contaminant removal during municipal drinking water nanofiltration using artificial neural networks". Journal of Membrane Science; 212 (1-2) 99-112. doi: https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00473-8

Wang R., Shi L., Tang C. Y., Chou S., Qiu C.et Fane A. G. (2010). "Characterization of novel forward osmosis hollow fiber membranes". Journal of membrane science; 355 (1-2) 158-167.

Xie M., Nghiem L. D., Price W. E., Elimelech M. (2012). "Comparison of the removal of hydrophobic trace organic contaminants by forward osmosis and reverse osmosis". Water research; 46 (8) 2683-2692. doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.02.023

Xie M., Price W. E., Nghiem L. D. et Elimelech M. (2013). "Effects of feed and draw solution temperature and transmembrane temperature difference on the rejection of trace organic contaminants by forward osmosis". Journal of Membrane Science; 438 57-64. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.031

Xie M., Nghiem L. D., Price W. E. et Elimelech M. (2014). "Impact of organic and colloidal fouling on trace organic contaminant rejection by forward osmosis": Role of initial permeate flux. Desalination ; 336 146-152, doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.037

Zhao S.et Zou L. (2011). "Effects of working temperature on separation performance, membrane scaling and cleaning in forward osmosis desalination". Desalination ; 278 (1-3) 157-164. Doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.05.018

Zhao S., Zou L., Tang C. Y.et Mulcahy D. (2012). "Recent developments in forward osmosis: Opportunities and challenges. Journal of membrane science";396 1-21. Doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.12.023

Zheng L., Price W. E., McDonald J., Khan S. J., Fujioka T.et Nghiem L. D. (2019). "New insights into the relationship between draw solution chemistry and trace organic rejection by forward osmosis". Journal of Membrane Science; 587 117184. Doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117184"

Chapitre IV

Modélisation de la rétention des molécules organiques à l'aide des Bootstrap réseaux de neurones agrégés pour l'évaluation des performances du processus d'osmose directe

Préalable

Cette contribution intitulée "modélisation de la rétention des molécules organiques à l'aide de Bootstrap réseaux de neurones agrégés pour l'évaluation des performances du processus d'osmose directe" fait l'objet d'une publication en cours dans *« Global NEST Journal ».*

Ce travail sera divisé en plusieurs étapes, une introduction générale sur les travaux relatifs à la modélisation des phénomènes de transports lors des processus membranaires effectués par cette technique et en particulier sur l'osmose directe. La deuxième étape sera une explication théorique de la méthode étudiée ainsi que les démarches à suivre pour réaliser ce travail. La dernière étape sera consacrée pour l'analyse des résultats obtenus suivie par une conclusion générale de cette contribution.

IV.1. Introduction

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont été appliqués à plusieurs reprises pour modéliser des systèmes non linéaires en étudiant les interactions entre les molécules, l'eau et les membranes (Ammi et al. 2021). Cependant, pour le procédé d'osmose directe (OD), il existe peu d'études qui utilisent ce type de modélisation en comparaison avec d'autre procédés de la séparation membranaire tels que les procédés de NF et l'OI.

La robustesse et la performance des RNA ont fait l'objet de nombreux de recherches qui ont utilisé la combinaison de plusieurs réseaux (Bootstrap Réseaux de Neurones Agrégés) pour développer des modèles afin d'assurer l'efficacité et la fiabilité des réseaux neuronaux générés suite à la limite de la phase d'entraînement du réseau neuronal unique (Ammi et al. 2021 ; Sharma et al. 2009 ; Zhang et al. 2006 ; Mohammad et al. 2020).

De nombreuses œuvres ont utilisé les RNA (simple) pour prédire la rétention des molécules organiques (MO) par les membranes, en particulier, les membranes de NF et l'OI (Ammi et al. 2015 ; Yangali-Quintanilla et al. 2009), néanmoins, il y a peu d'études qui ont utilisé cette approche pour prédire la rétention des MO par les membranes d'OD, Pardeshi et al. 2016, ont déterminé les paramètres optimaux pour le processus du dessalement des eaux souterraines par l'OD en utilisant les RNA, leur travail a donné des résultats honorables. Jawad et al. 2020 ont publié une étude sur la modélisation du processus d'OD en utilisant cette technique pour prédire le flux du perméat, leurs résultats obtenus ont été très satisfaisants et ont démontré la capacité du RNA à prédire les liens entre les entrées et les sorties d'une manière

performante qu'une autre machine d'apprentissage simple comme les régressions linéaires multiples (RLM). Aussi, Seong-Nam Nam et al. 2023 ont modélisé le flux de perméat et le rejet du sulfaméthoxazole par les membranes d'OD. De plus, Ibrar et al. 2023 ont exploité une machine d'apprentissage pour prédire le flux de perméat dans le processus d'osmose directe.

D'autre part, aucune étude n'a utilisé le Bootstrap réseaux de neurones agrégés (BRNA) pour prédire le processus d'OD par rapport aux autres processus tels que NF et OI qui sont développés avec peu d'études comme les études d'Ammi et al. 2018 ; 2021, où, ils ont utilisé cette démarche pour prédire les performances des membranes en traitant l'élimination des composés actifs pharmaceutiques. Également, Khaouane et al. 2016, ont étudié la rétention des composés organiques par les procédés de NF et l'OI en utilisant le BRNA.

Pour le meilleur de nos connaissances, notre travail sera le premier qui utilise le BRNA pour prédire la rétention des MO par les membranes d'OD. En résumé, de nombreux modèles seront générés, Réseau de Neurones artificiel simple (RNS) sera d'abord développé, avec l'étude de l'effet des variables d'entrées, des fonctions d'activation et de la subdivision de la base de données originale, Il s'agit de la première section de ce travail. La deuxième section contiendra la génération de nouvelles bases de données basées sur l'original avec le rééchantillonnage du sous-ensemble d'entrainement auquel nous ajouterons les sous-ensembles du test et de validation. Les QSPR-RNAB (empilé de n réseaux) seront comparés entre eux pour obtenir la meilleure performance. La troisième section consistera à comparer les réseaux de neurones individuels (RNIi) qui constituent le meilleur modèle de BRNA. La dernière étape est une comparaison, d'une part, entre tous les modèles développés dans ce travail, le RNS, le modèle le plus performant BRNA, la meilleure performance du RNI et d'autre part, avec les autres travaux qui ont utilisé cette démarche pour la modélisation de leurs travaux et en particulier sur les processus de séparation membranaire. À la fin de ce travail, une conclusion résumant les résultats de ce travail sera élaborée.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1. Bootstrap Réseaux Neuronaux Agrégés (BRNA)

Les modèles RNA sont limités par leur absence de généralisation lorsqu'ils sont appliqués à des données invisibles, qui traduit par la bonne performance pour les données d'entraînement et une mauvaise performance pour les données inutiles dans le processus d'entraînement. Au fil des dernières années, nombreuses études ont mis au point de nouvelles

techniques pour améliorer la capacité de généralisation des RNA, comme la régularisation (Bishop, 1991), l'arrêt précoce (Bishop, 1995), l'apprentissage bayésien (Mackay, 1992) et la combinaison de réseaux multiples (Sridhar et al. 1996 ; Wolpert. 1992 ; Zhang et al., 1997) (Zhang et al. 2008).

Parmi les techniques suscitées, la dernière (combinaison de plusieurs réseaux) a été très prometteuse pour améliorer la prédiction des modèles sur les données invisibles. Cette technique consiste à développer plusieurs modèles de réseaux de neurones dont le but est de modéliser la même relation et les combiner pour faire progresser la robustesse et la performance du modèle. Les nouvelles bases de données du modèle de Bootstrap réseaux de neurones agrégés ont été créées en échantillonnant les sous-ensembles d'apprentissage à l'aide d'une fonction Matlab (rééchantillonnage Bootstrap) avec le remplacement des formulaires 10, 15, 20, 25 et 30 (Zhang et al. 2008 ; Khaouane et al. 2016 ; Ammi et al. 2020).

La figure IV.1 montre le principe du BRNA, où, nombreux modèles de RNA sont assemblés pour modéliser la relation entre les entrées et les sorties et ils seront agrégés par la suite. Les réseaux individuels sont appris en utilisant différentes données d'entraînement et à partir de différents poids initiaux. La sortie du BRNA est une combinaison pondérée des sorties neuronales individuelles (Ammi et al., 2021).

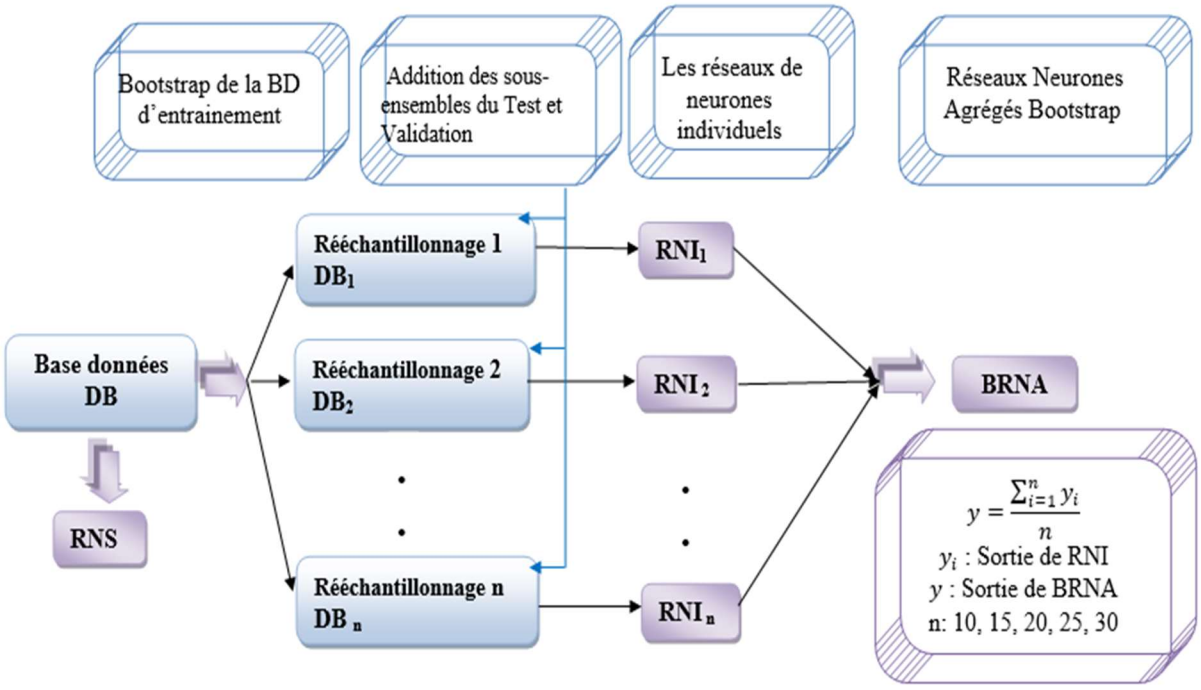


Figure IV.1. Principe de Bootstrap réseaux de neurones agrégés **(BRNA).**

IV.2.2. Procédure de modélisation

Ce travail comporte quatre (04) sections pour concevoir et optimiser l'architecture de BRNA, comme il est montré par la figure IV.2. Premièrement, la collecte, le prétraitement et l'analyse de la BD seront réalisés. Deuxièmement, la génération d'un RNS en utilisant la BD originale avec différents paramètres (sous-ensembles, algorithme d'apprentissage et fonctions de transfert) sera effectuée. Cette base de données sera utilisée par la suite pour créer de nouvelles BD en utilisant le rééchantillonnage du sous-ensemble d'apprentissage. Les nouveaux sous-ensembles d'apprentissage se rassemblent avec celles de test et de validation de la base originale afin de former des nouvelles BD. Troisièmement, de nombreux réseaux de neurones individuels (RNIi) seront créés avec les nouvelles bases de données pour décrire le modèle BRNA. Enfin, la comparaison et l'analyse entre le modèle RNS et le modèle RNAB en premier lieu, et avec d'autres travaux dans le second.

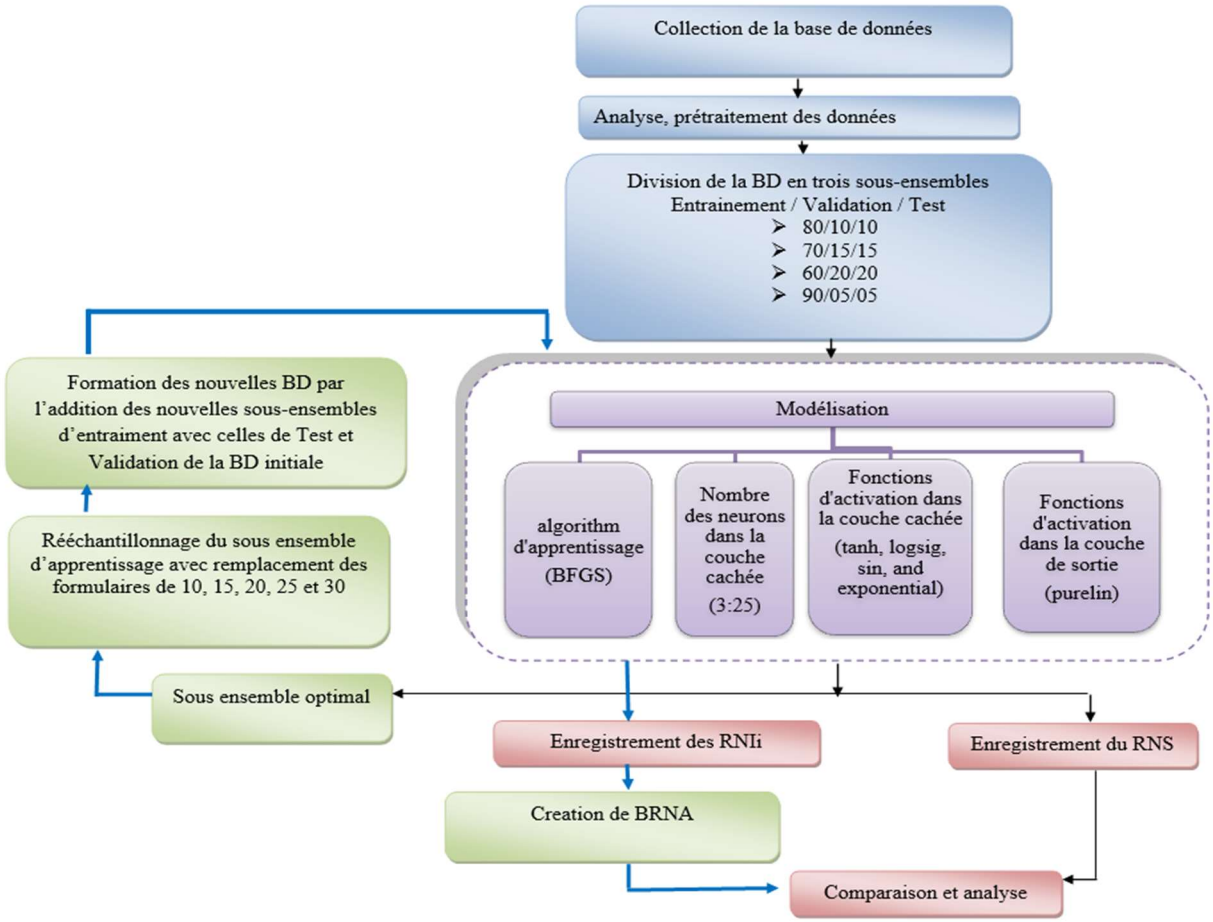


Figure IV.2. Étapes de la modélisation de la rétention des MO par L'OD.

IV.2.2.1. Collection, prétraitement et analyse de la base de données

La BD utilisée a été collectée à partir de la littérature disponible (Alturki et al. 2013 ; Cui et al. 2016 ; Heo et al. 2020 ; Im et al. 2021 ; Jamil et al. 2015 ; Kim et al. 2017 ; Kong et al. 2014 ; Li et al. 2020 ; Lee et al. 2019 ; Linares et al. 2011 ; Madsen et al. 2015 ; Rostgar et al. 2020 ; Xie et al. 2014 ; 2013 ; Zhang et al. 2019), où, le regroupement de l'ensemble des caractéristiques du système étudié a été pris en considération. En fonction des interactions existantes à l'intérieur du système d'OD, la sélection des variables d'entrée et de sortie a été effectuée. En effet, Les variables considérées dans ce travail sont : les descripteurs moléculaires exprimés par : le diamètre effectif d'une molécule organique dans l'eau, la longueur moléculaire, la largeur moléculaire, la profondeur moléculaire, le moment dipolaire, le logarithme du coefficient de partage octanol-eau "Log P", les caractéristiques de la membrane sont exprimées par la charge de la membrane de surface en tant que "potentiel zêta" et l'hydrophobicité "en tant que l'angle de contact" et les conditions de fonctionnement qui sont données par le pH, la vitesse d'écoulement transversal et le flux d'eau). Les équations suivantes sont utilisées pour déterminer les valeurs du diamètre effectif, la largeur et la profondeur moléculaires et (Ammi et al. 2018 ; Dolar et al. 2012 ; Santos et al. 2006).

$$d_e = 0.065 * P_m^{0.0438} \quad \text{IV.1}$$

$$\text{Largeur} = \frac{1}{2}\sqrt{S_{min}} \quad \text{IV.2}$$

$$\text{Profondeur} = \frac{1}{2}\sqrt{S_{max}} \quad \text{IV.3}$$

P_m est le poids moléculaire, S_{min} et S_{max} représentent la superficie minimale et maximale de la molécule organique respectivement.

Le logiciel Hyperchem a été utilisé pour calculer le moment dipolaire et les superficies, la longueur moléculaire a été obtenue par le logiciel Chembio. L'analyse statistique de la BD est représentée sur la tableau IV.1

Tableau IV.1. Analyse statistique de la BD.

	Min	**Max**	**Ecart type**	**Moyenne**
d_e (g/mol)	0.0914	1.1000	0.1291	0.7917
Log P	0.1612	6.0000	1.2105	2.4347
Moment dipolaire (Debye)	-2.2200	9.3000	2.9023	2.3499
Longueur (nm)	0.1468	0.2000	0.0119	0.1579
Largeur (nm)	0.5000	1.3000	0.1116	0.9969
Profondeur (nm)	0.3795	1.4000	0.1126	1.0509
Angle de contact (°)	42.7	90.3000	6.2294	64.6435
Potentiel Zeta (mv)	-39.91	19.7000	11.9568	-4.3641
pH	3.0000	9.0000	1.5434	6.057
Vitesse d'écoulement transversale (m/h)	288	1094.4000	388.0198	634.5699
Flux d'eau (l/m^{2}h)	5.2579	17.6000	4.3444	10.0116
Rétention (%)	6.3636	100	14.9789	90.0579

Une matrice de corrélation a été exploitée pour étudier les corrélations entres les variables d'entrées et de sorite qu'on peut la consulter dans la section informations supplémentaires.

IV.2.2.2. Développement du modèle QSPR-RNS

A partir de la BD originale, plusieurs réseaux se sont développés avec différentes subdivisions de la BD pour trouver le modèle le plus performant de RNS, pour cela, quatre (04) subdivisions ont été utilisées dont, 80% pour la phase d'apprentissage, 10% pour les phases de test et validation pour la première subdivision, la seconde était avec 70% pour l'apprentissage, 15% pour chacune des autres, la troisième était donnée par 60% pour la phase d'apprentissage, et 20% pour les deux autres, la dernière était créé avec 90% pour phase d'apprentissage, 5 % pour les phases du test et de validation.

Pour chaque fractionnent de la BD utilisé, un RN a été élaboré. Au début, l'algorithme d'apprentissage utilisé était quasi-Newton BFGS (Broyden–Fletcher–Goldfarb-Shanoo) (Ammi et al. 2021 ; Khaouane et al. 2016) ainsi que différentes fonctions d'activation ont été exploitées. À cette fin, les fonctions ; tangente hyperbolique (tangh), sigmoïde logarithmique (logistique), sin et exponentielle sont les fonctions utilisées dans la couche cachée, la fonction

(purelin) a été exploitée dans la couche de sortie. Dans la CC, le nombre de neurones était compris entre 3 et 25. Cette modélisation a été effectuée par le logiciel STATISTICA.

IV.2.2.3. Domaine d'applicabilité

Chaque modèle de prédiction nécessite une plage de précision qui satisfait son application, elle est connue sous le nom "domaine d'applicabilité" ou, le travail au-delà de cette marge peut erroné les résultats obtenus. A cet fin, plusieurs démarches pour déterminer ce domaine ont été élaborées. Dans notre étude, une démarche basée sur le calcul du levier (noté H) qui donne l'impact d'une section sur le modèle en question, cette méthode est reconnue par la méthode de "Wiliam's plot". L'effet de levier est donné par la relation suivante (Ammi et al. 2021 ; Maouz et al. 2020 ; Hamadache et al. 2018).

$$H = X * (X^T X)^{-1} X^T \qquad \text{IV.4}$$

Où, X est la base de données de n variable et m points.

Les valeurs de levier sont obtenues par la diagonale de la matrice H, elles sont toujours comprises entre 0 et 1. La valeur critique du levier est notée h*, elle est donnée par la relation suivante.

$$h^* = \frac{3*(n+1)}{m} \qquad \text{IV.5}$$

Les résidus normalisés (R-Norm) sont obtenus par la combinaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées par le modèle développé, la relation suivante exprime ces résidus pour une valeur de "i" varie de 1 à n.

$$R - Norm = \frac{(Rétetnion_i^{exp} - Rétention_i^{cal})}{\sqrt{Var(Rétention^{exp} - Rétention^{cal})}} \qquad \text{IV.6}$$

Les résidus normalisés ont des seuilles limites, où, chaque valeur dépasse ces limites est considérée comme une donnée suspecte, ces limites sont ± 3, en plus, chaque valeur de levier supérieure à la valeur limite h* considérée suspecte également.

IV.2.2.4. Développement des modèles QSPR-RNI et QSPR-BRNA

Le développement de chaque QSPR-RNIi a été basé sur une nouvelle BD qui a été obtenue en rééchantillonnant les données d'apprentissage du sous-ensemble optimal (par lequel le plus performant QSPR-RNS a été obtenu) avec remplacement des formulaires 10, 15, 20, 25

et 30, pour chacun d'entre eux, les sous-ensembles du test et de validation ont été ajoutés. Ces nouvelles BD ont été modélisées en respectant les mêmes étapes relatives à la création du QSPR-RNS citées précédemment.

Pour chaque modèle, plusieurs exécutions ont été établies afin d'extraire le meilleur modèle avec un nombre élevé de répétitions, qui peut aller jusqu'à 1000 par exécution. La moyenne arithmétique des sorties du QSPR-RNIi donne le réseau de neurones empilés QSPR-BRNA, la sortie du QSPR-BRNA a été obtenue par l'équation suivante (Ammi et al. 2021 ; 2018).

$$y = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \qquad \text{IV.7}$$

y est la sortie du BRNA, y_i est la sortie de chaque neurone individuel (RNI) et n est le nombre total des réseaux de neurones individuels.

Le logiciel MATLAB 2020 a été utilisé pour le rééchantillonnage du sous-ensemble d'apprentissage de la BD originale.

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Performance des modèles QSPR-RNS

La base de données (BD) originale a subi une division en trois (03) sous-ensembles, une partie principale où, les poids de connexion des neurones sont utilisés pour la compréhension des neurones, c'est les données de sous-ensemble d'apprentissage, la capacité de généralisation est approuvée par les données de validation et la performance du réseau de neurones est testée par les données de la phase du test. Afin d'estimer l'influence de la subdivision de la BD sur la performance du QSPR-RNS générés, deux (02) paramètres ont été utilisés, le coefficient de corrélation "R" et la racine de l'erreur quadratique moyenne "REQM", ce dernier est donné l'équation suivante (Ammi et al. 2021 ; 2018).

$$\text{REQM} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}\right)^2}{N}} \qquad \text{IV.8}$$

$y_{i,\text{exp}}$, $y_{i,\text{cal}}$ sont les valeurs expérimentales et calculées respectivement, N est le nombre des données.

Le tableau suivant (tableau IV.2) présente les résultats obtenus relatifs à l'effet du fractionnement de la BD sur la rétention des molécules organiques par les membranes d'osmose directe "OD", il est clair que la dernière subdivision avec un pourcentage de 90% pour la phase d'apprentissage et 05% pour chacune des autres, donne un coefficient de corrélation plus élevé que 0,9400 pour la phase de test conjointement avec une valeur minimale de la racine de l'erreur quadratique moyenne qui est égale à 1,2826% pour la même phase. Les autres subdivisions donnent des valeurs acceptables de deux paramètres qui signifient le bon choix des variables d'entrées du système étudié. Pour la suite du travail, cette subdivision sera utilisée pour la modélisation.

Tableau IV.2. Effet du fractionnement de la BD sur la performance des modèles QSPR-RNS.

Division	**Phases**	**Pourcentage (%)**	**Erreur**	
			R	**REQM (%)**
Subdivision 1	Phase d'apprentissage	60%	0.7468	10.2087
	Phase du test	20%	0.8459	5.4289
	Phase de validation	20%	0.5544	16.4778
Subdivision 2	Phase d'apprentissage	70%	0.9233	5.6799
	Phase du test	15%	0.9397	8.5929
	Phase de validation	15%	0.6994	20.0635
Subdivision 3	Phase d'apprentissage	80%	0.8704	6.9761
	Phase du test	10%	0.8818	10.3987
	Phase de validation	10%	0.7722	6.5857
Subdivision 4	Phase d'apprentissage	90%	0.9597	4.3432
	Phase du test	05%	0.9400	1.2826
	Phase de validation	05%	0.8917	4.3605

Le meilleur modèle QSPR-RNS obtenu est caractérisé par BFGS quasi-Newton comme algorithme d'apprentissage, l'exponentielle comme une fonction d'activation dans la CC, l'identité (purelin) est la fonction d'activation dans la CS. Les nombres de neurones sont 11, 25 et 1 dans la couche d'entrée, la couche cachée et la couche de sortie, respectivement.

IV.3.2. Domaine d'applicabilité

La valeur de h* obtenue par l'équation IV.5 citée précédemment est égale à 0.1856, le domaine d'application de notre modèle RNA pour la phase totale par la méthode de "William's

plot" est représenté par la figure suivante, où, pour notre cas les données suspectes sont 11 qui représente un pourcentage de 5.7% et un pourcentage 94.3% pour les données valides (182 données), il est remarquable que la majorité des points valides sont situés loin des bornes (± 3 et h*). De plus, tous les points de la phase test et validation sont situés dans la zone d'applicabilité du modèle.

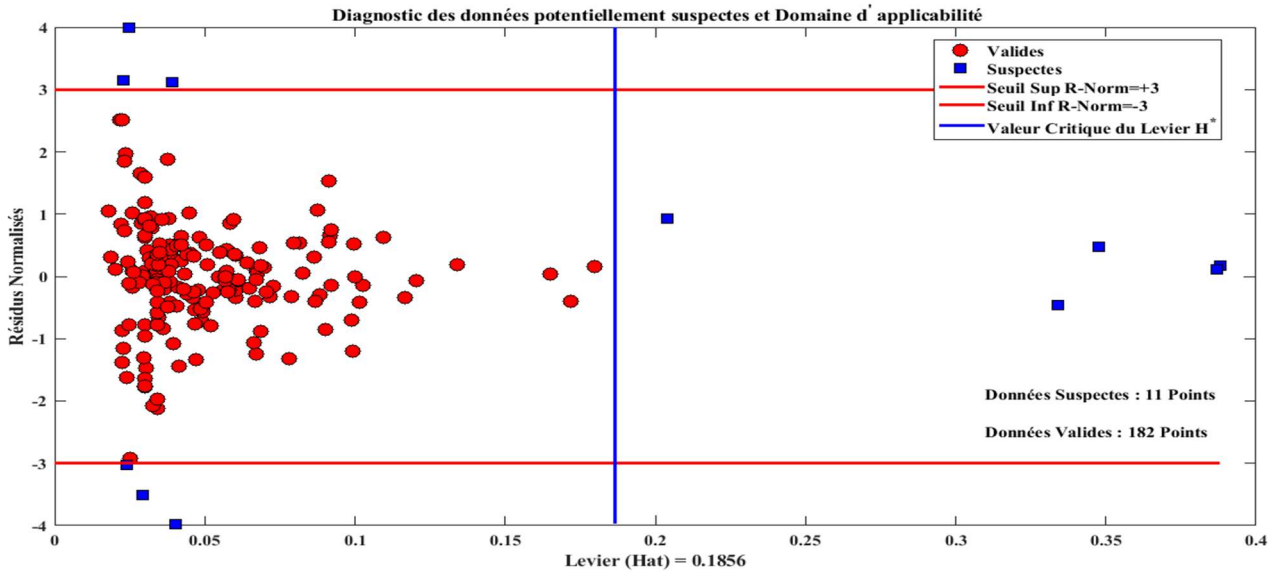


Figure IV.3. Domaine d'applicabilité par la méthode de "William's plot" pour la phase totale.

IV.3.3. Création des modèles QSPR-RNI et QSPR-BRNA

IV.3.3.1. Performance et comparaison entre les modèles QSPR-BRNA

Les QSPR-RNIi ont été développés, comme cité précédemment avec la subdivision optimale du modèle QSPR-RNS le plus performant. De ce fait, plusieurs nouvelles BD ont été créées en utilisant le rééchantillonnage Bootstrap des données d'apprentissage (90% de la BD originale), avec remplacement des formulaires 10, 15, 20, 25 et 30, auxquels nous avons ajouté les données de la phase du test et de validation. Les modèles QSPR-BRNA ont été obtenus par l'assemblage des modèles QSPR-RNIi. Le tableau IV.3 montre les valeurs du coefficient de corrélation et de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) des phases test et validation pour chaque modèle QSPR-BRNA obtenu.

Pour la phase de test (étudié la performance du QSPR- BRNA), tous les modèles développés ont donné une excellente performance, où les valeurs de "R" sont supérieures à 0,9500 et celles du REQM sont petites. Le QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) est le modèle le plus performant avec une valeur de "R" très proche de l'idéal (R = 1), elle est d'ordre de 0,9909, la valeur de la REQM est égale à 0,5674%. Pour la phase de validation, tous les

modèles créés ont des valeurs élevées du "R" et des valeurs minimales de la REQM qui démontrent la capacité de généralisation de toutes les QSPR-BRNA (empilé de n réseaux) générés pour la prédiction de la rétention des MO lors de l'OD.

Tableau IV.3. Valeurs de "R" et "REQM" des phases de test et validation pour les modèles QSPR-BRNA.

QSPR-BRNA	Erreurs			
	Phase du test		Phase de validation	
	R	REQM(%)	R	REQM(%)
BRNA (empilé de 10 réseaux)	0.9618	0.9465	0.9741	6.6946
BRNA (empilé de 15 réseaux)	0.9850	0.9727	0.9778	4.5866
BRNA (empilé de 20 réseaux)	0.9909	0.5764	0.9646	4.8274
BRNA (empilé de 25 réseaux)	0.9823	0.8201	0.9782	6.1380
BRNA (empilé de 30 réseaux)	0.9839	0.7998	0.9774	6.3269

En plus de la discussion précédente, d'autres erreurs ont été utilisées pour évaluer la performance du QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux). Pour cela, une comparaison avec les autres QSPR-BANN a été effectuée en termes de l'erreur absolue moyenne (EAM), de l'erreur prédictive du modèle (EPM) et de l'erreur type de prédiction (ETP) pour les phases test et validation de tous les modèles.

La performance d'un modèle donné s'est basée sur les valeurs d'erreurs, où pour les valeurs inférieures à 10% la performance est dite excellente, entre 10% et 20% la performance est considérée bonne, une performance est juste quand les valeurs sont comprises entre 20% et 30%, et une faible performance si les valeurs sont supérieures à 30% (Amiri et al. 2020 ; Despotovic et al. 2015 ; Yadav et al. 2014 ; Fissa et al. 2019). Les équations suivantes montrent ces erreurs (Ammi et al. 2021, 2020 ; Zhang et al. 2019).

$$\text{EAM} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}})\right| \qquad \text{IV.9}$$

$$\text{EPM}(\%) = \frac{100}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{(y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{cal}}}{y_{i,\text{exp}}}\right| \qquad \text{IV.10}$$

$$\text{ETP}(\%) = \frac{\text{REQM}}{Y_{\text{e}}} \times 100 \qquad \text{IV.11}$$

$y_{i,\text{exp}}, y_{i,\text{cal}}$ représentent les valeurs expérimentales et calculées par le modèle obtenu respectivement, N est le nombre de données et Y_{e} représente la moyenne des valeurs expérimentales.

La figure IV.4 présente les paramètres de performance pour la phase du test, il est clair que le QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) a des erreurs faibles que les autres, dont, EAM égale à 0,5001%, REQM est équivalent à 0,5764%, l'EPM est donnée par à 0,5179% et la valeur d'ETP est de 0,5986%. Ces résultats expriment la meilleure performance du QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) généré.

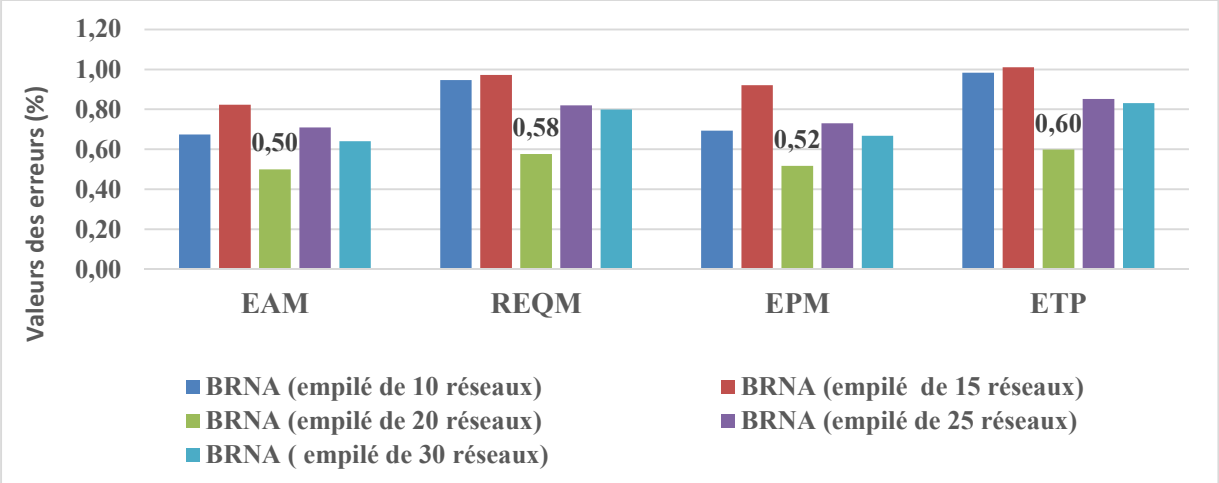


Figure IV. 4. Comparaison entre les modèles QSPR-BRNA pour la phase du test.

Pour la phase de validation, comme il est illustré par la figure IV. 5, le QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) a des valeurs proches des valeurs les plus petites (celles du QSPR-BRNA (empilé de 15 réseaux) et inférieures aux autres QSPR-BRNA avec des valeurs égales à 3,6997%, 4,8274%, 4,3967%, et 5,2276% pour le EMA, REQM, EPM et ETP respectivement. Ces valeurs signifient la capacité de généralisation du QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux), ainsi que le QSPR-RBNA (empilé de 15 réseaux) est le meilleur modèle par rapport aux autres développés.

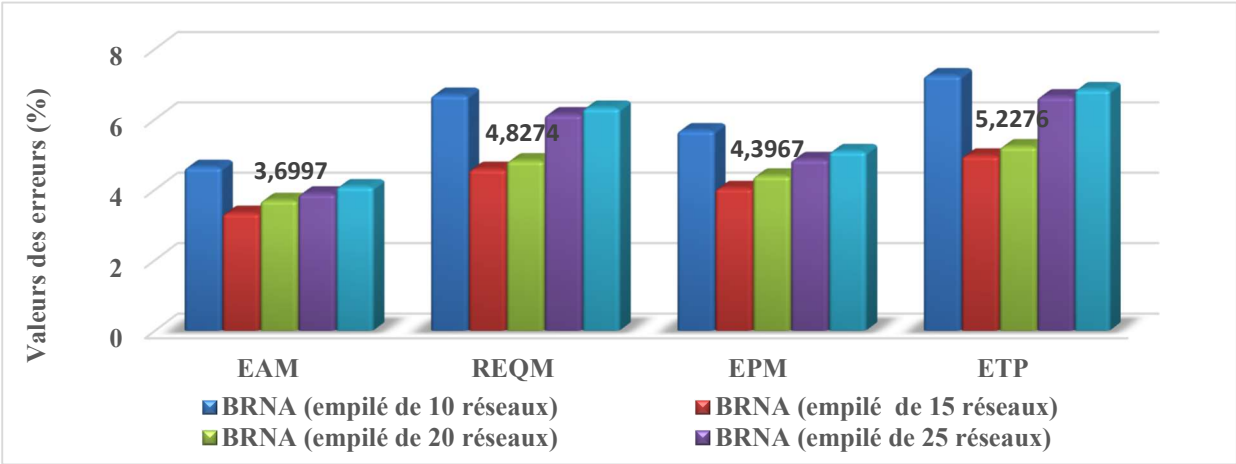


Figure IV.5. Comparaison entre les modèles QSPR-BRNA pour la phase de validation.

IV.3.3.2. Performance et comparaison entre les modèles QSPR-RNI

La section précédente IV.3.2.1 a démontré que le QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) est le modèle le plus performant parmi les autres QSPR-BRNA créés.

Le tableau IV.4 montre la différence entre les structures de RNI développées d'un modèle à un autre. Il est apparent que parmi les vingt (20) modèles créés, la fonction "log sigmoïde" est la plus utilisée comme fonction de transfert avec huit (08) RNI, sept (07) modèles ont été développés avec la tangente hyperbolique (tangh) comme la fonction de transfert, la fonction exponentielle qui donne le modèle RNS le plus performant comme était mentionné précédemment a donnée cinq (05) RNI et aucun modèle a été généré avec (sin) comme la fonction d'activation. On peut résumer que les deux fonctions d'activation (tangh et logistique) sont majoritaires par rapport aux autres fonctions (exponentielle et sin). Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents qui se déversent dans la même cible (Ammi et al. 2018).

Les RNI (5, 6, 8, 10, 14, 15, 17 et 19) sont exprimés avec un nombre de neurones dans la CC identique ou inférieur au nombre de neurones dans la CE, le nombre des autres RNI est supérieur au nombre des variables d'entrées (11). En plus de la discussion précédente, une règle de Dames 2005 donne une relation entre le nombre des entrées et le nombre de neurones dans la couche cachée. Soit, le nombre de neurone dans la CC est égal au nombre d'entrées (11 neurones dans notre cas) ; soit il est égal à 75% du nombre des entrées (8 neurones dans notre travail) ou bien, il est égal à la racine carrée de nombre des entrées et de la sortie (11 neurones dans notre étude), l'RNI avec un nombre de neurones inférieur à 11 sont en harmonie avec cette règle. De plus, pour confirmer que les variables des modèles ne dépassent pas la taille de la BD, nous testons la règle suivante citée par (Fissa et al., 2019), où, {(le nombre de neurones dans la couche d'entrée * le nombre de neurones dans la couche cachée) + (le nombre de neurones dans la couche cachée * le nombre de neurones dans la couche de sortie) ≤ la dimension de la base de données}, pour cela, les vingt RNI donnent respectivement (192, 218, 156, 251, 36, 66, 192, 132, 165, 132, 253, 218, 240, 108, 36, 180, 36, 144, 84, 192) où, la taille de la BD est supérieure à 2123. Le tableau C.2 cité dans l'annexe récapitule les valeurs des paramètres d'évaluation de la performance (EAM, REQM, EPM et ETP) en plus du coefficient de corrélation pour toutes les phases des modèles QSPR-RNI. Chaque RNI a des valeurs de performance différentes aux autres, ce qui signifie l'indépendance de tous les modèles RNI développés.

Tableau IV.4. Structures de 20 modèles RNI développés.

Modèle	Couche cachée		Modèle	Couche cachée	
	Fonction d'activation	Nombre de neurones		Fonction d'activation	Nombre de neurones
QSPR-RNI_{01}	Logsig	16	QSPR-RNI_{11}	Logsig	23
QSPR-RNI_{02}	Tanh	18	QSPR-RNI_{12}	Tanh	18
QSPR-RNI_{03}	Tanh	13	QSPR-RNI_{13}	Exponential	20
QSPR-RNI_{04}	Logsig	21	QSPR-RNI_{14}	Exponential	9
QSPR-RNI_{05}	Tanh	03	QSPR-RNI_{15}	Tanh	03
QSPR-RNI_{06}	Logsig	06	QSPR-RNI_{16}	Exponential	15
QSPR-RNI_{07}	Logsig	16	QSPR-RNI_{17}	Tanh	03
QSPR-RNI_{08}	Exponential	11	QSPR-RNI_{18}	Logsig	12
QSPR-RNI_{09}	Logsig	15	QSPR-RNI_{19}	Exponential	07
QSPR-RNI_{10}	Logsig	11	QSPR-RNI_{20}	Tanh	16
Pour tous les modèles : Nombre de neurones dans la couche d'entrée : 11 ; Algorithme d'apprentissage : BFGS quasi-Newton ; Fonction d'activation dans la couche de sortie : Purelin ; Nombre de neurones dans la couche de sortie : 01.					

La figure IV.6 montre l'ordre décroissant des valeurs de corrélation de coefficient, le RNI_{14} a la valeur la plus élevée de "R" égale à 0,9915, cinq (05) RNI donnent des performances excellentes avec des valeurs de "R" plus de 0,9600, onze (11) RNI ont une bonne performance avec des valeurs de R entre 0,92 et 0,96, deux (02) ont une performance acceptable avec des valeurs de R variées de 0,91 à 0,92 et un (01) neurone individuel a une performance inférieure à 0,9 avec une valeur de "R" égale à 0,8642. Le plus performant modèle est donné par une valeur égale à 0,9915.

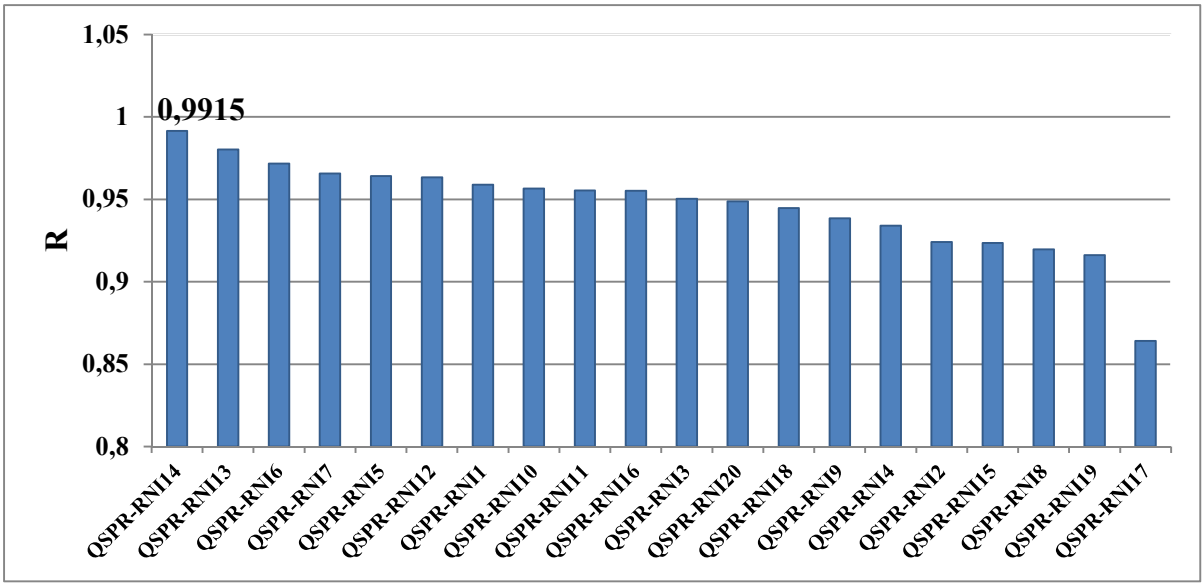


Figure IV. 6. Histogramme de "R" pour les vingt (20) RNI.

La précision du RNI peut être obtenue à partir les valeurs des erreurs citées dans les figures suivantes, où, pour l'EAM citée dans la figure IV.7, elle peut montrer qu'un seul RNI (RNI_{17}) a une valeur de EAM supérieure à 2%, onze (11) modèles ont des valeurs comprises entre 2% et 1% et les autres ont une bonne précision avec des valeurs inférieures à 1%. Le plus performant modèle RNI_{14} est présenté avec une valeur d'EAM égale à 0,9749%. Le RNI_{13} est donné la meilleure précision avec une valeur égale à 0,5725%.

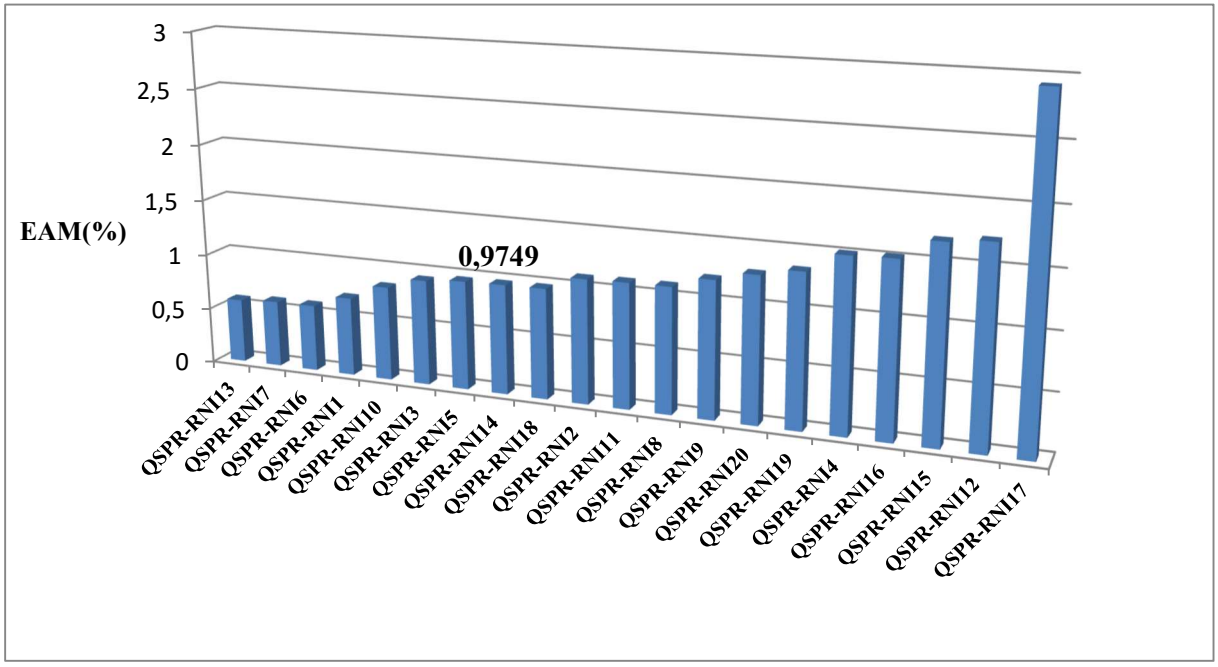


Figure IV. 7. Histogramme d'"EAM" pour les vingt (20) RNI.

L'ordre croissant des valeurs de la REQM présenté dans la figure IV.8 explique que la majorité des RNI ont une bonne précision, sauf pour deux modèles où les valeurs de la REQM supérieures à 2 %. Le RNI_{14} donne une bonne précision avec une valeur de la REQM égale à 1,1552%. La meilleure précision est donnée par le RNI_{13} avec une valeur de 0,6744.

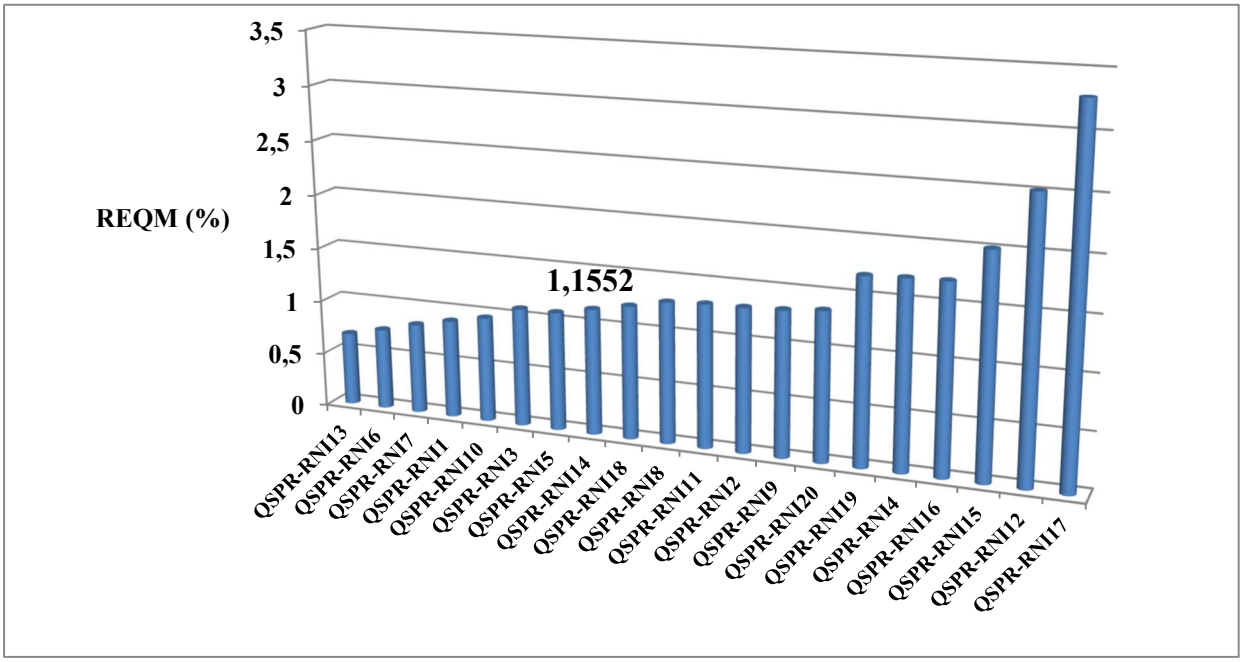


Figure IV. 8. Histogramme de la "REQM" pour les vingt (20) RNI.

Les valeurs de l'EPM mentionnées dans la figure IV.9 expliquent que la minorité des RNI ont des valeurs relativement élevées (plus de 1,5%) ce qui démontre une bonne précision de tous les modèles générés. Le RNI_{14} a été illustré avec une petite valeur de l'EPM égale à 1,007% et le RNI_{13} donne la meilleur valeur égale à 0,599%.

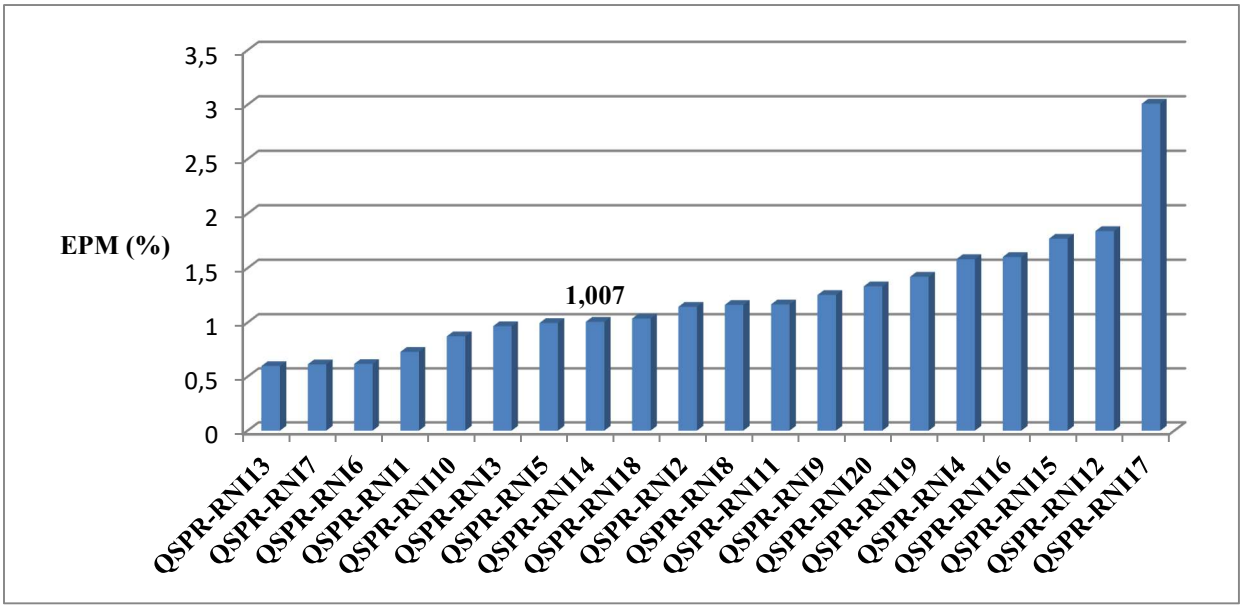


Figure IV. 9. Histogramme d'"EPM" pour les vingt (20) RNI.

Les vingt (20) RNI développés ont des différentes valeurs d'ETP comme mentionné dans la figure IV.10, où trois (03) RNI ont des valeurs supérieures à 2%, onze (11) valeurs comprises entre 1% et 2%, et six (06) sont donnés avec des valeurs inférieures à 1%. Le meilleur modèle RNI_{14} est donné avec une valeur d'ETP égale à 1,1997% et le RNI_{13} a été illustré avec une valeur de 0,7003.

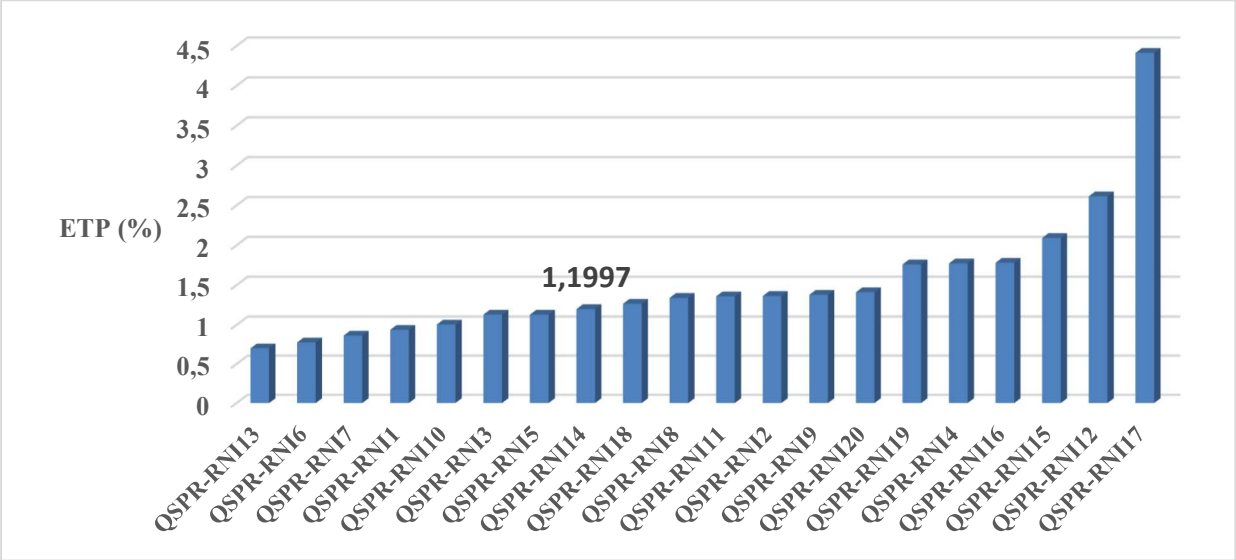


Figure IV. 10. Histogramme d'"ETP" pour les vingt (20) RNI.

IV.3.4. Performance et comparaison entre tous les modèles

IV.3.4.1. Comparaison entre RNS, BRNA et RNI_{14}

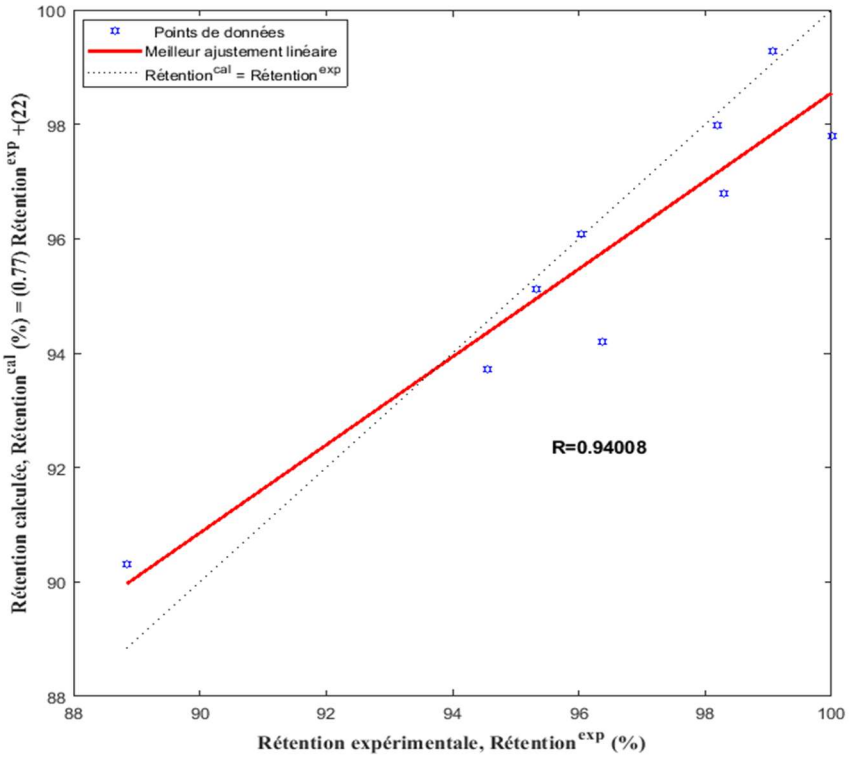
Selon la discussion précédente, plusieurs modèles de RN ont été développés (QSPR-RNS, QSPR-BRNA (empilé de n réseaux) et QSPR-RNI) dont l'objectif est de modéliser la rétention des MO par le processus d'OD.

Les sections précédentes IV.3.2.1 et IV.3.2.2 ont montré que le QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) et le QSPR-RNI_{14} sont les modèles les plus performants entre le QSPR- BRNA (empilé de n réseaux) et les QSPR-RNIi respectivement. Dans cette section, une comparaison entre ces deux modèles ainsi que le QSPR-RNS sera effectuée.

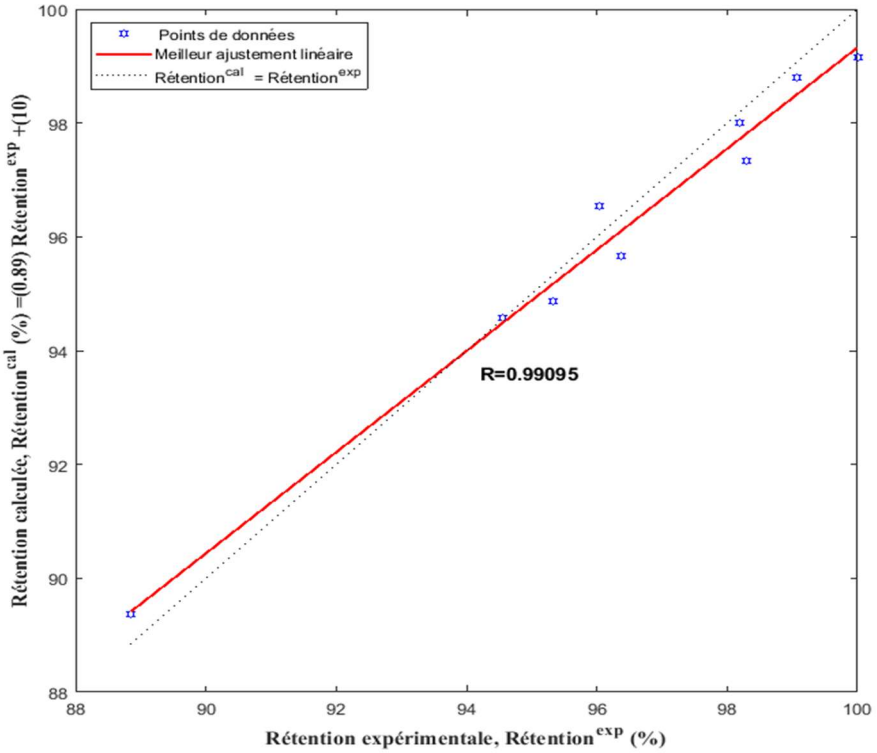
Le schéma et les facteurs de la régression linéaire ont été directement obtenus par la fonction Matlab "Postreg". La figure IV.11 illustre la comparaison entre les rétentions expérimentales et prédites pour chaque modèle avec des vecteurs proches de l'idéal [c.-à-d. la pente $\alpha = 1$, l'interception $\beta = 0$ et $R = 1$]. Le modèle RNS est donné par ([α, β, R] = [0,6200, 34, 0,89173] pour la phase de validation et [α, β, R] = [0,7700, 22,00, 0,94008] pour la phase du test. Pour le modèle de QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) ([α, β, R] = [1,3, -31, 0,96462] pour la phase de validation et [α, β, R] = [0,89, 10, 0,99095] pour la phase de test. Le modèle QSPR-RNI_{14} est illustré avec ([α, β, R] = [1, -3.5, 0,91837] pour la phase de validation et [α, β, R] = [1.2, -21, 0.99154] pour la phase du test.

Pour la phase de validation, la pente α est égal à 1 dans le cas du modèle QSPR-RNI_{14} et il est proche de 1 dans les modèles QSPR -RNS et QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux), il est très proche de 1 pour la phase du test dans trois modèles.

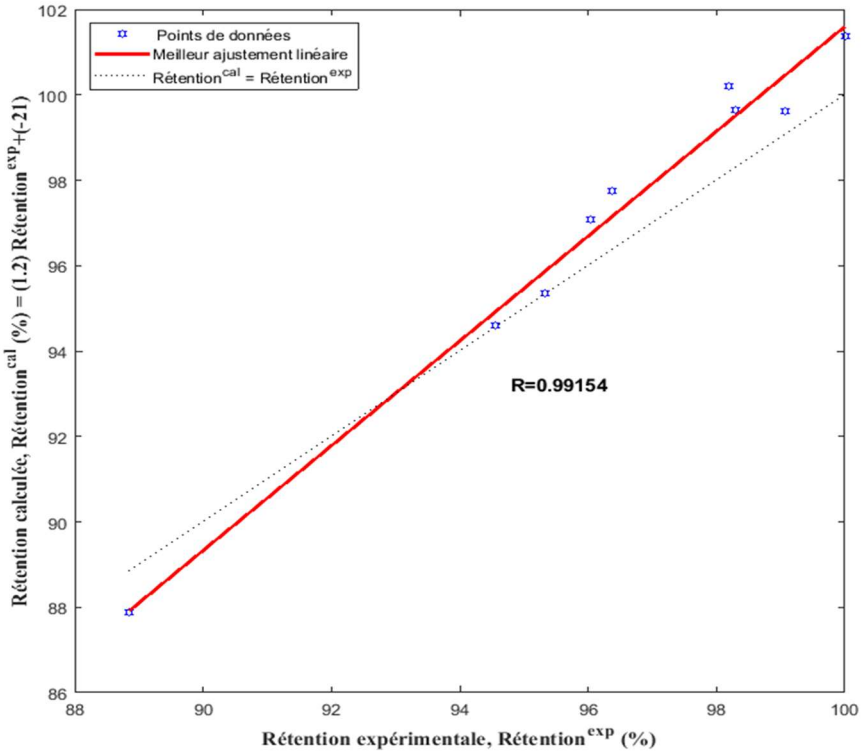
La valeur de l'interception β est très loin par rapport à la valeur idéale (0) pour tous les modèles obtenus à l'exception du cas de la phase de validation pour le modèle QSPR-RNI_{14}. Les coefficients de corrélation ont généralement reflété l'excellence des modèles où leurs valeurs sont comprises entre ($0,90 < R < 1,00$). Pour nos réseaux de neurones générés, les valeurs de "R" sont très proches de la valeur idéale (R=1) qui montre la bonne robustesse des modèles neuronaux établis et la possibilité de prédire la rétention des MO lors du processus d'osmose directe.


Points de données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal = Rétention^exp
R=0.94008
Rétention calculée, Rétention^cal (%) = (0.77) Rétention^exp +(22)
Rétention expérimentale, Rétention^exp (%)
100
98
96
94
92
90
88
88
90
92
94
96
98
100

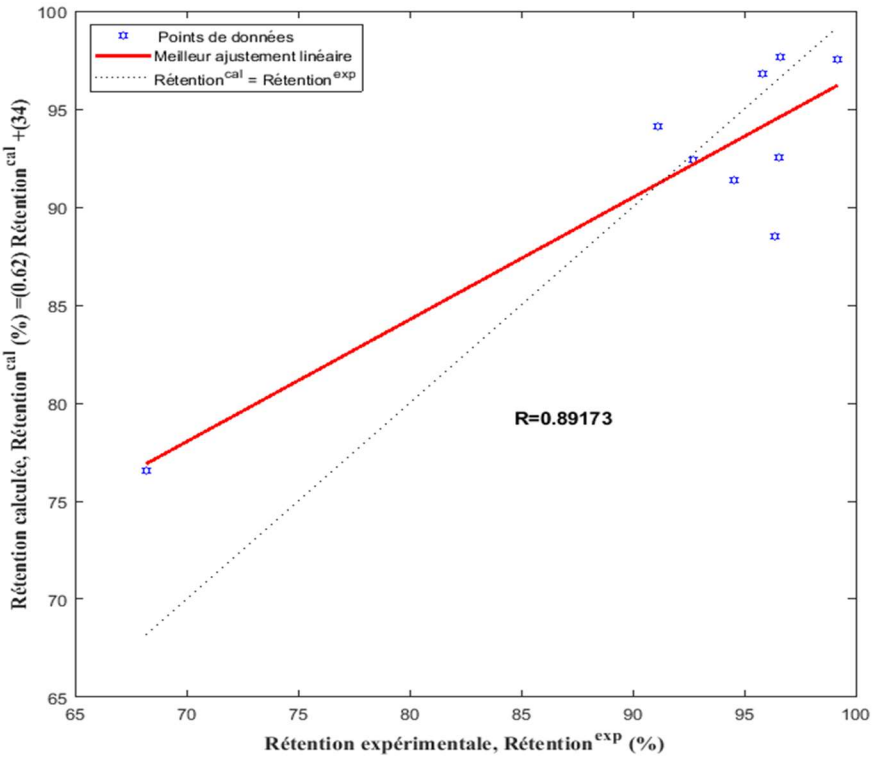
(a)


Points de données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal = Rétention^exp
R=0.99095
Rétention calculée, Rétention^cal (%) =(0.89) Rétention^exp +(10)
Rétention expérimentale, Rétention^exp (%)
100
98
96
94
92
90
88
88
90
92
94
96
98
100

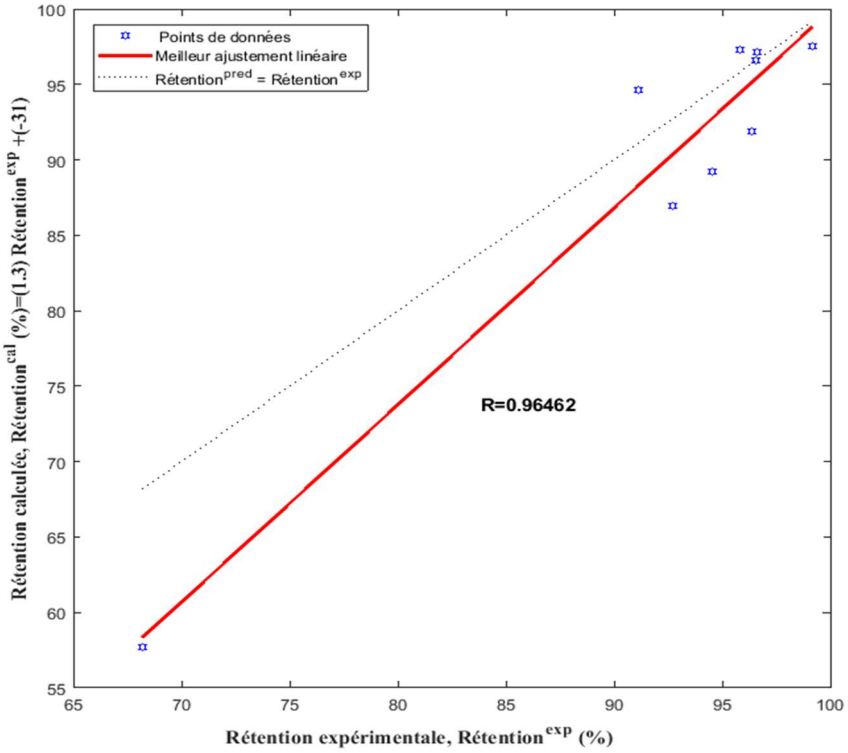
(b)


Points de données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal = Rétention^exp
R=0.99154
Rétention calculée, Rétention^cal (%) = (1.2) Rétention^exp+(-21)
Rétention expérimentale, Rétention^exp (%)

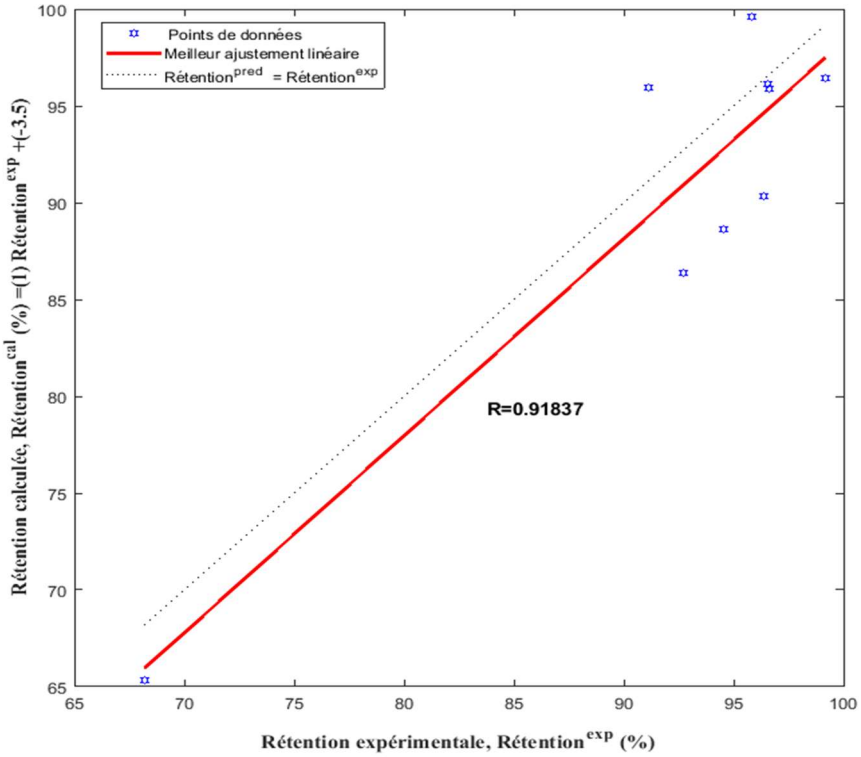
(c)


Points de données
Meilleur ajustement linéaire
Rétention^cal = Rétention^exp
R=0.89173
Rétention calculée, Rétention^cal (%) =(0.62) Rétention^cal +(34)
Rétention expérimentale, Rétention^exp (%)

(d)



(e)



(f)

Figure IV. 11. Schéma de la régression linéaire : **(a), (b) et (c)** pour les phases de test **(d), (e) (f)** pour les phases de validation des modèles RNS, BRNA et RNI respectivement,

La figure IV.12 présente la comparaison entre les trois modèles, on peut voir que pour toutes les erreurs utilisées dans cette comparaison, le BRNA (empilé de 20 réseaux) est le modèle qui donne la meilleure précision par rapport aux autres (RNS, et RNI_{14}). Pour la phase du test, les valeurs d'EAM de tous les modèles sont inférieures à 1%, la valeur de la REQM est égale à 0,5764% pour BRNA et plus de 1% pour RNS et RNI_{14}, l'EPM est donnée avec des valeurs proches pour RNS et RNI_{14}, le BRNA (empilement de 20 réseaux) est présenté avec une valeur égale à 0,5179%. L'ETP est égale à 0,5986% pour le BRNA (empilé de 20 réseaux), des valeurs entre 1% et 1,2% pour RNI_{14}, et plus de 1,2% pour RNS.

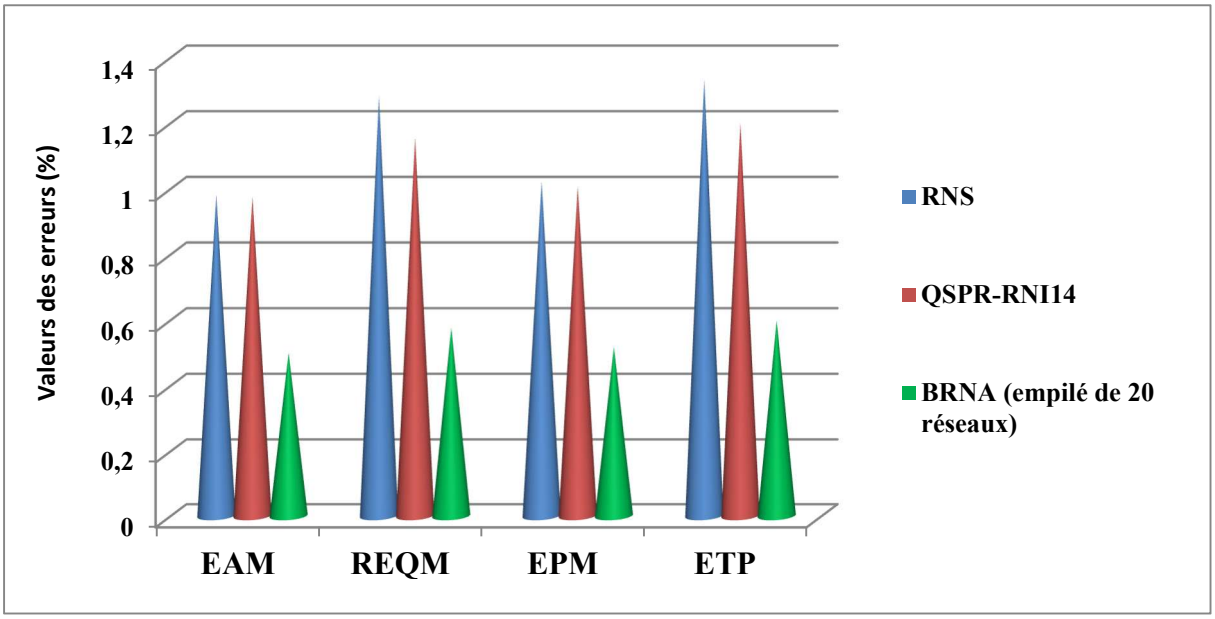


Figure IV. 12. Comparaison entre modèles pour la phase du test.

Par ailleurs, pour la phase de validation, la comparaison entre les trois (03) modèles a été démontrée dans la figure IV.13, où les erreurs ont des valeurs proches et le RNS donne la meilleure précision avec des valeurs minimales que les deux autres. La REQM et le ETP sont données avec des valeurs de plus de 4% pour tous les modèles. Les valeurs d'EMP sont très proches en cas des RNS et RNI_{14}, par contre, elle dépasse 4% pour le BRNA (empilement de 20 réseaux).

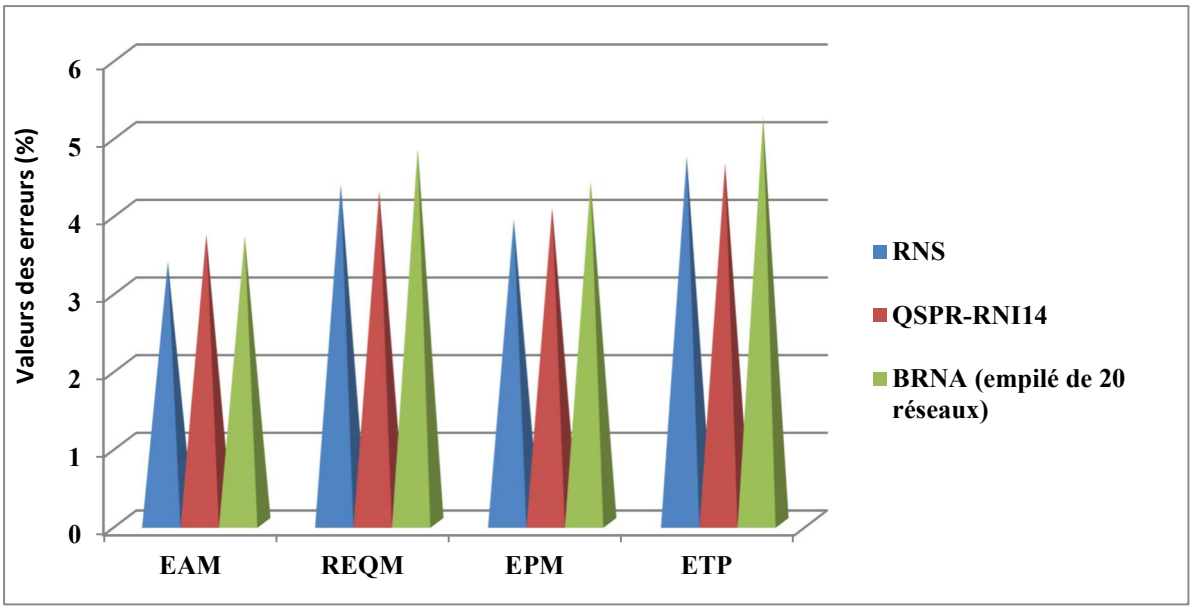


Figure IV. 13. Comparaison entre les modèles pour la phase de validation.

À partir de la discussion précédente, cette comparaison indique la robustesse, la fiabilité et l'efficacité des modèles de RN utilisés (QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux), QSPR-RNS et QSPR-RNI), elle a démontré également, la supériorité du modèle QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux). Pour l'estimation de performance des modèles, le modèle QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) donne une excellente performance et peut prédire la rétention des MO par les membranes d'osmose directe, néanmoins, dont le but est de généraliser des modèles RN (exprimé par la phase de validation), ce modèle a montré une faible précision que les autres modèles (QSPR-RNA et QSPR-RNI_{14}).

IV.3.5. Comparaison avec d'autres travaux

Nombreuses recherches ont utilisé les RNA pour étudier les processus de séparation membranaire, pour le meilleur de nos connaissances, ce travail est le premier qui consiste à appliquer les Bootstrap réseaux neuronaux agrégés (BRNA) pour prédire la rétention des MO par les membranes d'OD. À cet effet, une comparaison avec les travaux qui appliquent ce modèle de BRNA pour étudier d'autres procédés de la séparation membranaire à l'exemple des procédés de NF et l'OI doit être prise en charge. Le tableau IV.5 récapitule cette comparaison, où il démontre la robustesse et la performance du modèle développé dans ce travail que les autres travaux.

Tableau IV.5. Comparaison entre les différents travaux sur modèles (BRNA).

	Type de RN	Type de la membrane	BD	Nombre des MO	R	REQM (%)	EAM (%)
Khaouane et al. 2016	BRNA	NF/OI	436	42	0.9862	5.3315	3.6766
Ammi et al. 2018	BRNA	NF/OI	278	23	0.9836	2.5882	0.9878
Ammi et al. 2021	BRNA	NF/OI	599	23	0.9603	1.0105	0.7916
Notre travail 2023	BRNA	OD	193	53	0.9909	0.5764	0.5001

IV.4. Conclusion

Ce travail explore l'application du Bootstrap réseaux neuronaux agrégés (RBNA) dans le processus d'osmose directe afin de prédire la rétention de molécules organiques. Cependant, de nombreux modèles ont été développés, le réseau de neurones simple (RNS) a été créé avec onze (11) variables d'entrée, y compris les propriétés des MO, les caractéristiques membranaires et les paramètres d'exploitation. L'étude de l'effet des fonctions de transfert, la variation de nombre de neurones dans la couche cachée et la subdivision de la base de données présente l'essentiel de la première section.

Les Bootstrap réseaux de neurones agrégés ont été générés suite aux nombreux rééchantillonnages de la base de données originale. De plus, la comparaison entre le BRNA (empilé de n réseaux) obtenus décrite que le BRNA $_{\text{(empilé de 20 réseaux)}}$ est le plus performant que les autres, les vingt (20) réseaux neuronaux individuels (RNI) développés ont des architectures différentes qui ont démontré leurs non-consistances. Parmi tous ces modèles, le RNI_{14} est le modèle le plus performant. Le RNI_{14}, le BRNA $_{\text{(empilé de 20 réseaux)}}$ et le RNS ont été comparés entre eux en utilisant le coefficient de corrélation "R" et la racine de l'erreur quadratique moyenne "REQM", dont, (R = 0,9401 et REQM = 1,2826%) pour le RNS, RNI_{14} donne R égal à 0,9915 et "REQM" avec 1,1526%, et le BRNA $_{\text{(empilé de 20 réseaux)}}$ offre une valeur de R égale à 0,9904, et une REQM de 0,5764% pour la phase de test.

Ce travail montre également la précision, la robustesse, la fiabilité et l'efficacité de chaque modèle généré en termes de l'erreur absolue moyenne (EAM), de la racine de l'erreur

quadratique moyenne (REQM), de l'erreur prédictive du modèle (EPM) et de l'erreur type de prédiction (ETP), avec la supériorité du modèle QSPR-BRNA (empilé de 20 réseaux) pour les données invisibles. Ce travail démontre l'excellence de notre modèle BRNA par rapport aux autres travaux qui ont appliqué le Bootstrap réseaux de neurones agrégés (BRNA) pour la prédiction de la rétention des MO par d'autres processus de la séparation membranes tels que les procédés de nanofiltration et l'osmose inverse.

Le Bootstrap réseaux de neurones agrégés donne des résultats honorables pour la prédiction de la rétention des molécules organiques lors de l'osmose directe. Ces résultats sont harmonieux avec les autres résultats du même objectif par d'autres processus membranaires (NF/RO) et avec l'avantage du BRNA par rapport aux réseaux de neurones simples pour les données invisibles.

Références

Alturki A. A., McDonald J. A., Khan S. J., Price W. E., Nghiem L. D. et Elimelech M. (2013). "Removal of trace organic contaminants by the forward osmosis process". Separation and Purification Technology 103 258-266, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.036.

Amiri B., Dizène R. et Dahmani K. (2020). "Most relevant input parameters selection for 10-min global solar irradiation estimation on arbitrary inclined plane using neural networks". *International Journal of Sustainable Energy* .. 39(8), 779-803.

Ammi Y., Hanini S. et Khaouane L. (2021). "An artificial intelligence approach for modeling the rejection of anti-inflammatory drugs by nanofiltration and reverse osmosis membranes using kernel support vector machine and Neural Networks". Comptes Rendus. Chimie 24 (2) 243-254.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2015). "Prediction of the rejection of organic compounds (neutral and ionic) by nanofiltration and reverse osmosis membranes using neural networks". *Korean Journal of Chemical Engineering*.. **32**(11): p. 2300-2310. DOI: 10.1007/s11814-015-0086-y

Ammi Y., Khaouane L., et Hanini S. (2018). "A model based on bootstrapped neural networks for modeling the removal of organic compounds by nanofiltration and reverse osmosis membranes". Arabian Journal for Science and Engineering 43 (11) 6271-6284. Doi:https://doi.org/10.1007/s13369-018-3484-8.

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S., (2020). "A comparison of "neural networks and multiple linear regressions" models to describe the rejection of micropollutants by membranes". Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske 69 (3-4) 111-127. doi: https://doi.org/10.15255/KUI.2019.024

Ammi Y., Khaouane L. et Hanini S. (2021). "Stacked neural networks for predicting the membranes performance by treating the pharmaceutical active compounds". Neural Computing and Applications" 33 (19) 12429-12444, doi:https://doi.org/10.1007/s00521-021-05876-0.

Cui Y., Liu X., Y. Chung T. S., Weber M., Staudt C.et Maletzko C. (2016). "Removal of organic micro-pollutants (phenol, aniline and nitrobenzene) via forward osmosis (FO) process: evaluation of FO as an alternative method to reverse osmosis (RO)". Water research 91 104-114. doi: https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.001.

Despotovic M., Nedic V., Despotovic D. et Cvetanovic S. (2015). "Review and statistical analysis of different global solar radiation sunshine models". Renewable and Sustainable Energy Reviews, 52, 1869-1880. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.08.035

Dolar D., Zokić T. I., Košutić K., Ašperger D. et Pavlović D. M. (2012). "RO/NF membrane treatment of veterinary pharmaceutical wastewater: comparison of results obtained on a laboratory and a pilot scale". Environmental Science and Pollution Research 19 (4) 1033-1042.

Fissa M. R., Lahiouel Y., Khaouane L. et Hanini S. (2019). "QSPR estimation models of normal boiling point and relative liquid density of pure hydrocarbons using MLR and MLP-ANN methods". Journal of Molecular Graphics and Modelling 87 109-120. doi: https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2018.11.013.

Heo J., Kim S., Her N., Park C. M., Yu M. et Yoon Y. (2020)."Removal of contaminants of emerging concern by FO, RO, and UF membranes in water and wastewater". Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater 139 176, doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813561-7.00005-5

Ibrar I., Yadav S., Braytee A., Altaee A., HosseinZadeh A., Samal A. K. et Fantozzi F. (2022) Evaluation of machine learning algorithms to predict internal concentration polarization in forward osmosis. Journal of Membrane Science, 646 120257. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120257

Im S. J., Lee H. et Jang A. (2021). "Effects of co-existence of organic matter and microplastics on the rejection of PFCs by forward osmosis membrane". Environmental Research 194 110597. doi: https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110597

Jamil S., Loganathan P., Kazner C.et Vigneswaran S. (2015). "Forward osmosis treatment for volume minimisation of reverse osmosis concentrate from a water reclamation plant and removal of organic micropollutants". Desalination 372 32-38, doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.06.013

Jawad J., Hawari A. H. et Zaidi S. (2020). "Modeling of forward osmosis process using artificial neural networks (ANN) to predict the permeate flux". Desalination, 484 114427. doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114427

Khaouane L., Ammi Y. et Hanini S., (2016). "Modeling the retention of Organic compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes using Bootstrap Aggregated Neural Networks "Journal Chemical Engineering.

Kim Y., Li S., Chekli L., Woo Y. C., Wei C. H., Phuntsho S.et Shon H. K, (2017). "Assessing the removal of organic micro-pollutants from anaerobic membrane bioreactor effluent by fertilizer-drawn forward osmosis". Journal of Membrane Science 533 84-95. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.03.027

Kong F. X., Yang H. W., Wang X. M. et Xie Y. F. (2014). "Rejection of nine haloacetic acids and coupled reverse draw solute permeation in forward osmosis". Desalination 341 1-9. doi: https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.02.019

Hamadache, M., Benkortbi, O., Hanini, S. and Amrane, A. (2018)", QSAR modeling in ecotoxicological risk assessment: application to the prediction of acute contact toxicity of pesticides on bees (Apis mellifera L.)", Environmental Science and Pollution Research, 25(1): p. 896-907. https://doi.org/10.1007/s11356-017-0498-9

Lee H., Im S. J., Park J. H. et Jang A. (2019). "Removal and transport behavior of trace organic compounds and degradation byproducts in forward osmosis process: Effects of operation conditions and membrane properties". Chemical Engineering Journal. 375 122030. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122030

Li C., Li H., Yang Y., L. Hou A. (2020)."Removal of pharmaceuticals by fouled forward osmosis membranes: Impact of DOM fractions, Ca2+ and real water". Science of The Total Environment 738 139757, doi: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139757

Linares R. V., Yangali-Quintanilla V., Li Z. et Amy G. (2011). "Rejection of micropollutants by clean and fouled forward osmosis membrane". Water research, 45 (20) 6737-6744.

Madsen H. T., Bajraktari N., Hélix-Nielsen C., Van der Bruggen B. et Søgaard E. G. (2015). "Use of biomimetic forward osmosis membrane for trace organics removal". Journal of Membrane Science 476 469-474.doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.11.055

Maouz, H., Khaouane, L., Hanini, S., Ammi, Y., Hamadache, M. and Laidi, M. (2020)," QSPR studies of carbonyl, hydroxyl, polyene indices, and viscosity average molecular weight of polymers under photostabilization using ANN and MLR approaches", Kem. Ind, 69(1-2): p. 1-16.

Mohammad A.T., Al-Obaid M.A.I, Hameed E.M., Basheer B.N. et Mujtaba I.M. (2020). "Modelling the chlorophenol removal from wastewater via reverse osmosis process using a multilayer artificial neural network with genetic algorithm". Journal of Water Process Engineering.. 33, 100993. DOI.org/10.1016/j.jwpe.2019.100993

Nam S. N., Yea Y., Park S., Park C., Heo J., Jang, M., et Yoon Y. (2023). "Modeling sulfamethoxazole removal by pump-less in-series forward osmosis–ultrafiltration hybrid processes using artificial neural network, adaptive neuro-fuzzy inference system, and support vector machine". Chemical Engineering Journal, 145821.

Pardeshi P.M., Mungray A. A. et Mungray A. K. (2016). "Determination of optimum conditions in forward osmosis using a combined Taguchi–neural approach". Chemical Engineering Research and Design 109 215-225. Doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.030

Rastgar M., Shakeri A., Karkooti A., Asad A., Razavi R., Sadrzadeh M. (2020). "Removal of trace organic contaminants by melamine-tuned highly cross-linked polyamide TFC membranes". Chemosphere 238 124691, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124691

Santos J. L., de Beukelaar P., Vankelecom I. F., Velizarov S. et Crespo J. G. (2006)." Effect of solute geometry and orientation on the rejection of uncharged compounds by nanofiltration". Separation and purification technology 50 (1) 122-131, doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.11.015.

Sharma S.K. and Tiwari K.N. (2009). Bootstrap based artificial neural network (BANN) analysis for hierarchical prediction of monthly runoff in Upper Damodar Valley Catchment. Journal of hydrology. 374 (3-4), 209-222. Doi: 10.1016/j.jhydrol.2009.06.003.

Xie M., Price W. E., Nghiem L. D. et Elimelech M. (2013). "Effects of feed and draw solution temperature and transmembrane temperature difference on the rejection of trace organic contaminants by forward osmosis". Journal of Membrane Science 438 57-64. doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.031

Xie M., Nghiem L. D., Price W. E. et Elimelech M. (2014). "Impact of organic and colloidal fouling on trace organic contaminant rejection by forward osmosis": Role of initial permeate flux. Desalination 336 146-152, doi:https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.037

Yadav A.K. et Chandel S.S. (2014). "Solar radiation prediction using Artificial Neural Network techniques. A review". Renewable and sustainable energy reviews. . 33, 772-781.

Yangali-Quintanilla V., Verliefde A., Kim T.U., Sadmani A., Kennedy M. et Amy G. (2009). "Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes". Journal of membrane science. 342(1-2): p. 251-262. Doi: 10.1016/j.memsci.2009.06.048.

Zhang J. (2008). "Batch-to-batch optimal control of a batch polymerisation process based on stacked neural network models". *Chemical Engineering Science*. 63(5), 1273-1281.

Zhang J., Jin Q. et Xu Y. (2006). "Inferential estimation of polymer melt index using sequentially trained bootstrap aggregated neural networks". Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology. 29(4), 442-448.

Zhang Y., Gao X., Smith K., Inial G., Liu S., Conil L.B. et Pan B.(2019). "Integrating water quality and operation into prediction of water production in drinking water treatment plants by genetic algorithm enhanced artificial neural network". Water research.. 164: p. 114888.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette thèse a permis de faire progresser notre compréhension des mécanismes, des performances et des applications potentielles de ce procédé membranaire innovant. Elle représente une contribution significative à la compréhension approfondie à la modélisation de l'osmose directe.

Les outils d'apprentissage présentent de nombreuses caractéristiques, et leur contribution à la modélisation des processus a été démontrée. Les modèles des réseaux neurones artificiels (RNA), de machines à vecteur de supports (MVS) et de régression linéaire multiples (RLM) ont finalement été utilisés pour la prévision de la rétention des molécules organiques (MO) par différents types de membranes, en majorité celles d'osmose inverse et de nanofiltration. De plus, ils ont été utilisés pour l'optimisation des conditions opératoires, notamment lors de l'osmose directe.

Ces outils ont déjà été étudiés par plusieurs chercheurs en utilisant différentes tailles de bases de données et plusieurs paramètres d'entrée. Les résultats obtenus ont donné des signes encourageants pour la mise en évidence de l'efficacité de ces outils.

Cette thèse a pour objectif l'utilisation des outils d'apprentissage susmentionnés pour la modélisation du processus d'osmose directe, en tant que procédé membranaire, en étudiant la rétention de molécules organiques (MO) par ces membranes. Pour ce faire, trois bases de données ont été collectées afin de réunir le maximum des variables d'entrées relatives à la rétention des molécules organiques. Douze (12) modèles de MVS ont été développés avec quatre (04) fonctions de noyau pour chaque base de données.

Le meilleur modèle de machines à vecteur de supports (MVS) est caractérisé par un coefficient de corrélation égale à 0.8526 et une racine de l'erreur quadratique moyenne de 15.9551%. Ce modèle utilise une structure de 11 variables d'entrées (d_e, $LogK_{ow}$, le moment dipolaire, la longueur, la largeur, la profondeur, le potentiel Zeta, l'angle de contact, le pH, la vitesse d'écoulement transversale "VET", et le Flux d'eau), et la fonction de noyau utilisée est la Fonction Base Radial (FBR).

De plus, la base de données optimale a été utilisée pour obtenir les modèles de réseaux neurones artificiels (RNA) et de régression linéaire multiples (RLM). Quatre (04) modèles de RNA ont été créés avec BFGS comme algorithme d'apprentissage, 11 entrées, 04 fonctions de transfert pour la couche cachée, et une fonction d'activation (identité) pour la couche de sortie. Le meilleur modèle de RNA est caractérisé par une structure de 11 inputs, tangh comme fonction

d'activation dans la couche cachée, 03 neurones dans cette couche, 01 neurone dans la couche de sortie, avec une fonction de transfert identité.

En outre, la comparaison entre les trois méthodes d'apprentissage a révélé la supériorité du modèle RNA par apport aux deus autres modèles (MVS et RLM), avec des coefficients de corrélation de 0.8723, 0.8526 et 0.7630 pour les trois modèles respectivement. La précision du modèle RNA est plus élevée en comparaison avec les deux autres, les valeurs de la racine de l'erreur quadratique moyenne pour les trois modèles sont 6.2630%, 15.9551% et 16.3703% pour les modèles de RNA, MVS et RLM.

En plus des résultats précédents, un autre outil a été utilisé par la suite, c'est le Bootstrap Réseaux de Neurones Agrégés (BRNA). Dans un premier temps, une base de données originale a été modélisée par un Réseau de neurones artificiel simple afin d'attirer les paramètres optimaux auxquels la création des nouvelles bases de données repose sur le principe de cet outil. Plusieurs modèles de RBNA ont été élaborés pour montrer le plus performant parmi eux, en utilisant le coefficient de corrélation et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) comme indicateurs de performance.

Les résultats issus de cette application montrent que le BRNA (empilé de 20 réseaux) est le plus performant en comparaison aux autres, avec une valeur de coefficient de corrélation pour la phase du test égale à 0.9909. De plus, la comparaison avec les modèles de RNA a montré une supériorité remarquable de BRNA, avec des valeurs de coefficients de corrélation égales à 0.9909, 0.9400 pour le BRNA et le RNA respectivement.

Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Les outils d'apprentissage permettent d'ajuster des fonctions à la fois linéaires et non linéaires à des ensembles de points donnés ;
- Les outils d'apprentissage ont démontré leur efficacité dans la prédiction de la rétention des matières organiques (MO) par les membranes d'osmose directe, similairement à d'autres procédés membranaires.
- Les paramètres du réseau de neurones (poids et biais) n'ont pas de signification physique, c'est pourquoi les RNA sont considérés comme une boîte noire.
- Parmi l'ensemble des outils d'apprentissage utilisés, les RNA sont les plus fiables et précis et ils sont adaptés à la modélisation des phénomènes de transport à travers les membranes d'osmose directe ;

- Les outils d'apprentissage ne décrivent pas les systèmes étudiés théoriquement, mais ils possèdent la capacité de les modéliser et de simuler des procédés complexes tels que l'osmose directe ;
- En fonction de la base de données utilisée, l'aptitude, la fiabilité et la robustesse des modèles d'apprentissage sont déterminés ;
- Les outils d'apprentissage, et en particulier les RNA, MVS et RLM, peuvent fournir des équations mathématiques qui nous aident à optimiser les différents systèmes complexes tels que le procédé d'osmose directe ;
- Le Bootstrap réseaux de neurones agrégés est un outil d'apprentissage utilisé pour améliorer la robustesse de RNA ;
- Le BRNA a démontré son aptitude et son fiabilité dans la prédiction de la rétention des molécules organiques par les membranes d'osmose directe ;
- L'osmose directe est un procédé prometteur qui pourrait résoudre plusieurs problèmes actuellement rencontrés dans les domaines du traitement des effluents ;
- L'osmose directe nécessite un développement pour les solutions de soutirage ;

De ce travail de thèse, de nombreux axes de recherche sont apparus et feront l'objet de futurs travaux. Ce travail ouvre la voie à de nouvelles opportunités de recherche et offre des implications pratiques pour la modélisation de l'osmose directe.

Les perspectives futures de recherche dans le domaine de la modélisation de l'osmose directe sont nombreuses. Il serait bénéfique d'approfondir notre compréhension en explorant davantage :

- L'utilisation de plusieurs indices, notamment la concentration des molécules organiques dans la solution de soutirage, la température et la molarité de cette solution, ainsi que le temps de séjour dans le module membranaire ;
- La modélisation d'autres paramètres qui reflètent la performance de l'osmose directe, tels que le flux d'eau, la polarisation interne et externe de la concentration ;

Les perspectives de recherche futures dédiées à la modélisation sont vastes et prometteuses et offrent un terrain fertile pour l'approfondissement des découvertes réalisées au cours de cette thèse. Les axes de recherches, ci-après, pourraient offrir des opportunités inédites dans la modélisation :

- Modéliser d'autres processus membranaires, tels que les procédés à gradient thermique, suite à la réussite remarquable de la modélisation de ces procédés membranaires, prouvée par toutes les études précédentes ;

- Généraliser la modélisation de l'osmose directe en utilisant d'autres techniques, et en tenant compte des aspects économiques et environnementaux pour assurer la transition vers des applications plus larges et une adoption industrielle de l'osmose directe en tant que solution durable et efficace dans le traitement des effluents et d'autres applications connexes.

Annexes

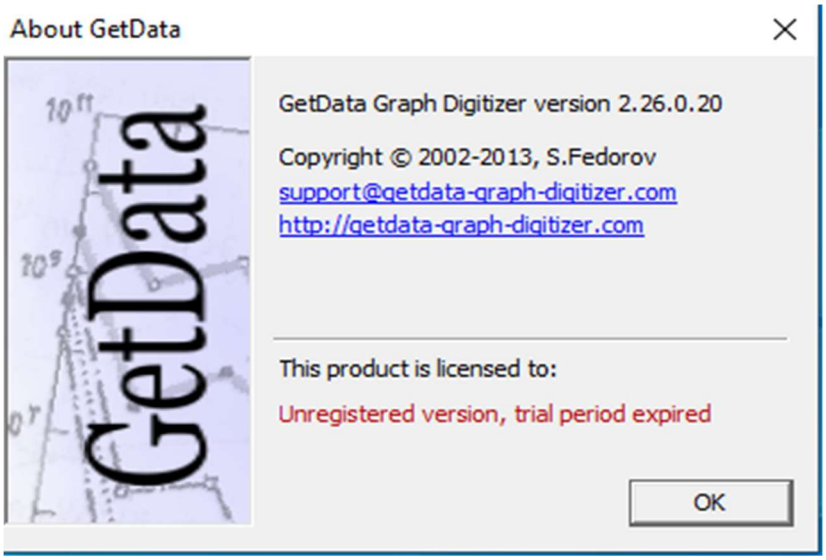


Figure 1. L'interface du logiciel Get Data.

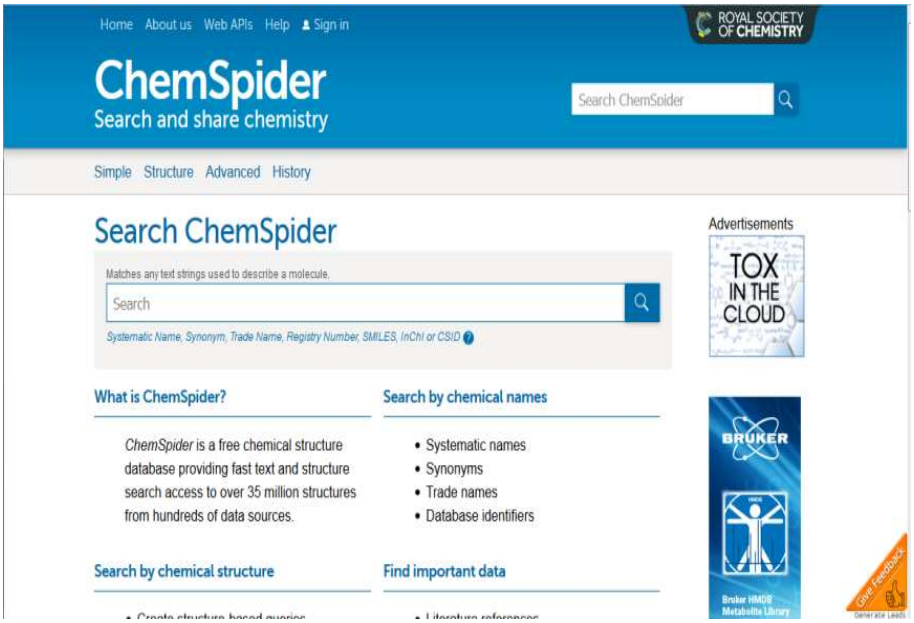
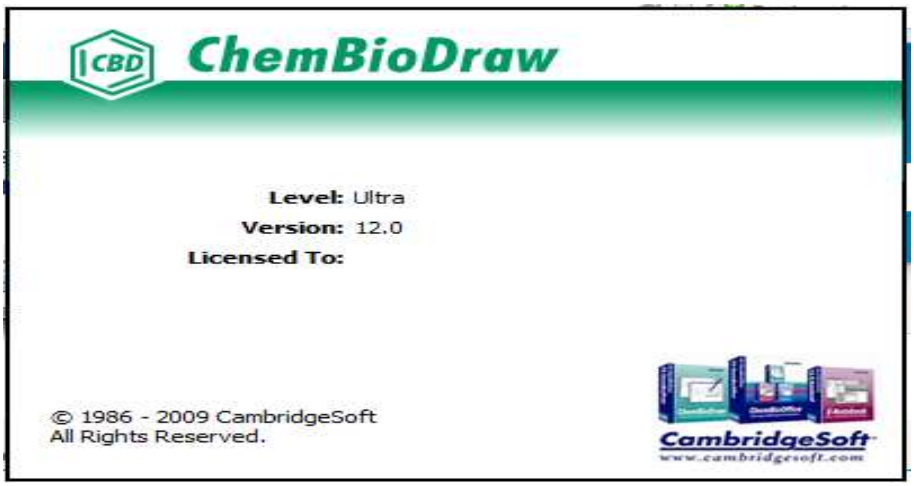
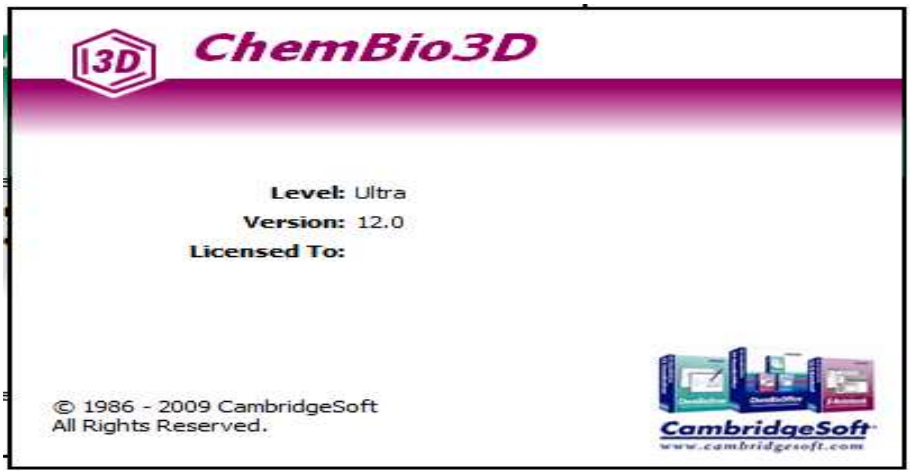


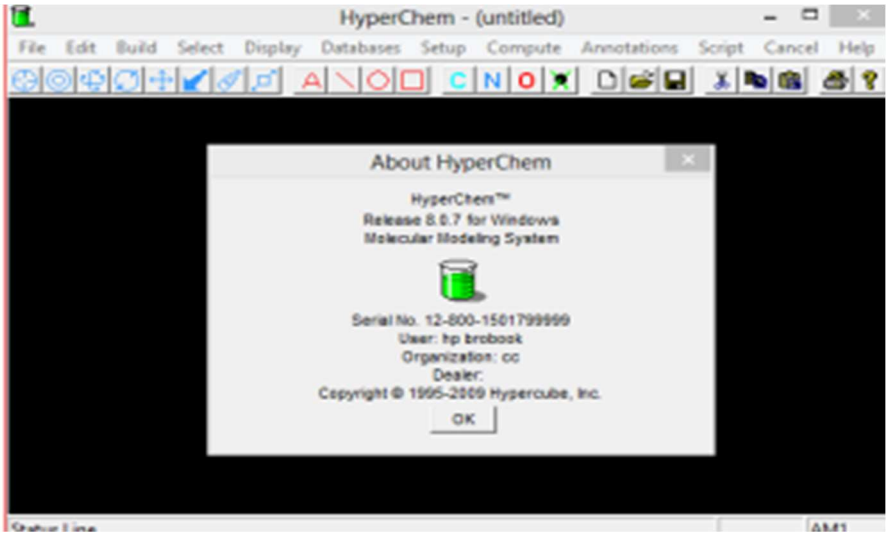
Figure 2. L'interface du site internet Chemspider.



(a)



(b)



(C)

Figure 3. Interfaces des logiciels : **(a)** Chembio Draw**, (b)** Chem bio 3D et (c) Hyper chem.



Figure 4. Interface du logiciel STATITICA.

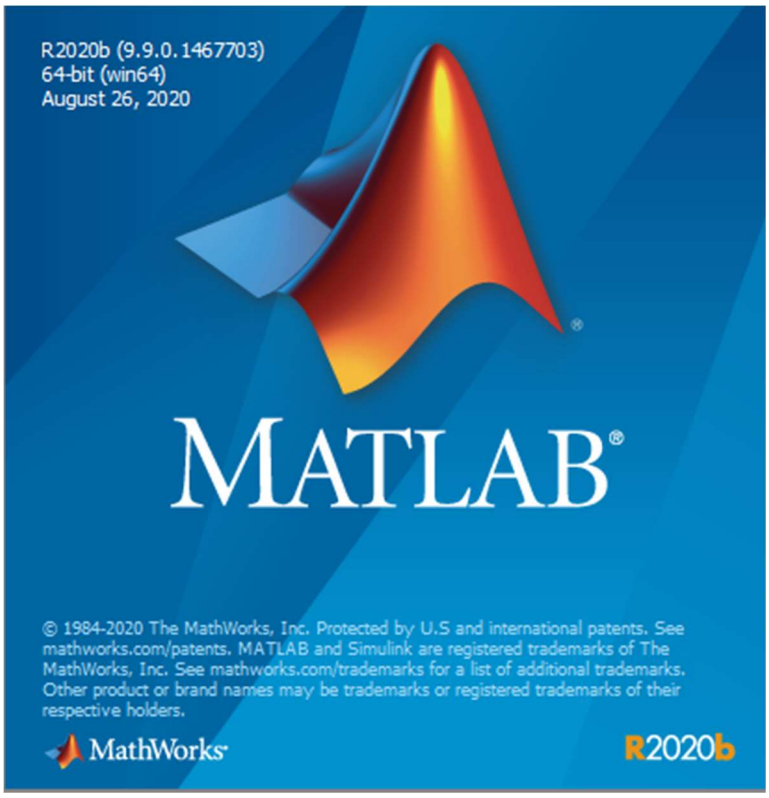


Figure 5. Interface du logiciel MATLAB 2020.

Tableau B. 1. Noms et les propriétés des MO

N°	Nom	Formule moléculaire	d_e (g/mol)	Moment dipolaire (Debye)	$LogK_{OW}$	Longueur (nm)	Profondeur (nm)	Largeur (nm)
1	17a-Estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	0,757752	1,674	2,19	1,572	0,9332	1,0793
2	17a-Ethynylestradiol	$C_{20}H_{24}O_2$	0,7863256	1,031	1,43	1,57	1,0265	1,1286
3	17b-Estradiol	$C_{18}H_{24}O_2$	0,757752	2,536	2,19	1,523	0,9377	1,0822
4	Amitriptyline	$C_{20}H_{23}N$	0,7638373	0,4773	2,36	1,497	1,0492	1,1473
5	Androstenedione	$C_{19}H_{26}O_2$	0,7745941	0,5433	4,36	1,727	0,9632	1,0891
6	Androsterone	$C_{19}H_{30}O_2$	0,7793609	3,879	4,25	1,584	0,9846	1,1060
7	Atenolol	$C_{14}H_{22}N_2O_3$	0,7503338	1,464	-0,94	1,543	1,1312	1,1693
8	Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	0,6841178	2,553	3,29	1,537	1,0181	1,0517
9	Bisphenol A	$C_{15}H_{16}O_2$	0,7013432	1,657	1,31	1,548	0,9731	1,0414
10	Caffeine	$C_8H_{10}N_4O_2$	0,6533663	3,822	-1,06	1,471	0,9253	0,9584
11	Carbamazepine	$C_{15}H_{12}N_2O$	0,7119776	3,286	-0,28	1,53	0,8428	1,0379
12	Clozapine	$C_{18}H_{19}ClN_4$	0,8207036	2,2283	-0,73	1,5661	1,0266	1,1524
13	DEET	$C_{12}H_{17}NO$	0,6490448	3,089	1,45	1,538	1,0160	1,0150
14	Diclofenac	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	0,7860234	3,026	-0,21	1,826	0,9572	1,0687
15	Dilantin	$C_{15}H_{12}N_2O_2$	0,7327073	1,684	0,73	1,55	0,8955	1,0405

N°	Nom	Formule moléculaire	d_e (g/mol)	Moment dipolaire (Debye)	$LogK_{OW}$	Longueur (nm)	Profondeur (nm)	Largeur (nm)
16	Estriol	$C_{18}H_{24}O_3$	0,776935	1,183	1,42	1,554	0,9443	1,0909
17	Estrone	$C_{18}H_{22}O_2$	0,7552856	1,79	2,72	1,564	0,9445	1,0839
18	Etiocholanolone	$C_{19}H_{30}O_2$	0,7793609	3,879	4,25	1,565	0,9795	1,1060
19	Fluoxetine	$C_{17}H_{18}F_3NO$	0,8011581	1,709	1,93	1,548	1,1027	1,1534
20	Gemfibrozil	$C_{15}H_{22}O_3$	0,7302467	0,9124	2,51	1,55	1,1488	1,1263
21	Hydroxyzine	$C_{21}H_{27}ClN_2O_2$	0,8715522	2,248	1,23	1,535	1,2027	1,2751
22	Ibuprofen	$C_{13}H_{18}O_2$	0,6708811	1,764	2,75	1,523	1,0388	1,0459
23	Ketoprofen	$C_{16}H_{14}O_3$	0,7352712	2,721	2,56	1,535	0,9674	1,0687
24	Linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	0,7286602	2,502	-0,35	1,803	1,0443	1,0348
25	Meprobamate	$C_9H_{18}N_2O_4$	0,0914904	1,472	3,03	1,546	1,0186	1,0529
26	Naproxen	$C_{14}H_{14}O_3$	0,7039877	1,556	0,56	1,525	0,9921	1,0453
27	Nonylphenol	$C_{15}H_{24}O$	0,6905528	1,518	3,9	1,539	1,1316	1,1370
28	Omeprazole	$C_{17}H_{19}N_3O_3S$	0,8408326	2,521	-1,44	1,873	1,1234	0,3795
29	Paracetamol	$C_8H_9NO_2$	0,5854728	4,309	-1,32	1,509	0,8741	0,9045
30	PFBS	$C_4HF_9O_3S$	0,7905983	1,539	3,3500	1,869	0,9548	0,9263
31	PFDA	$C_{10}HF_{19}O_2$	1,0008028	2,515	7,62	1,53	1,0938	1,1295

N°	Nom	Formule moléculaire	d_e (g/mol)	Moment dipolaire (Debye)	$LogK_{OW}$	Longueur (nm)	Profondeur (nm)	Largeur (nm)
32	PFDoA	$C_{12}HF_{23}O_2$	1,0818376	2,624	9,29	1,521	1,2157	1,1926
33	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	0,8604133	2,378	5,12	1,528	1,0239	1,0007
34	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	0,807108	2,337	4,28	1,527	0,9250	0,9326
35	PFHxS	$C_6HF_{13}O_3S$	0,8967429	1,523	5,02	1,521	0,9974	0,9900
36	PFNA	$C_9HF_{17}O_2$	0,9569319	2,685	6,78	1,537	1,0328	1,0441
37	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	0,9103149	2,372	5,95	1,526	0,9965	1,0104
38	PFOS	$C_8HF_{17}O_3S$	0,9888073	1,394	6,68	1,528	1,1240	1,0973
39	PFPeA	$C_5HF_9O_2$	0,7475012	2,674	3,45	1,533	0,8846	0,8813
40	Polyparaben (propylparaben)	$C_{10}H_{12}O_3$	0,6323157	3,81	0,8	1,543	0,5000	0,9701
41	Primidone	$C_{12}H_{14}N_2O_2$	0,6876625	3,175	0,72	1,554	0,8960	0,9973
42	Risperidone	$C_{23}H_{27}FN_4O_2$	0,9049504	1,578	1,03	1,527	1,0442	1,2339
43	Salicylic acid	$C_7H_6O_3$	0,5627892	2,186	-0,04	1,491	0,7637	0,8299
44	Simvastatin	$C_{25}H_{38}O_5$	0,9146349	3,998	4,43	1,54	1,1967	1,2718
45	Simvastatin Hydroxy Acid	$C_{25}H_{40}O_6$	0,9316776	2,664	4,14	1,54	1,2904	1,3179
46	Sulfamethoxazole	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	0,7339907	6,033	-1,54	1,578	0,9786	1,0529

N°	Nom	Formule moléculaire	d_e (g/mol)	Moment dipolaire (Debye)	$LogK_{OW}$	Longueur (nm)	Profondeur (nm)	Largeur (nm)
47	Testosterone	$C_{19}H_{28}O_2$	0,7769822	3,672	3,84	1,569	0,9691	1,1032
48	t-Octylphenol	$C_{14}H_{22}O$	0,6709523	0,5321	3,44	1,572	1,0230	1,0250
49	Triamterene	$C_{12}H_{11}N_7$	0,733978	0,1612	1,19	1,468	0,8105	1,0296
50	Triclocarban	$C_{13}H_9Cl_3N_2O$	0,8082195	1,495	-0,5	1,814	0,9984	1,0736
51	Triclosan	$C_{12}H_7Cl_3O_2$	0,7783022	1,532	-0,6	1,811	1,0006	1,0446
52	Trimethoprim	$C_{14}H_{18}N_4O_3$	0,7792081	0,8107	-2,22	1,516	1,0235	1,1398
53	Verapamil	$C_{27}H_{38}N_2O_4$	0,9483294	4,344	0,57	1,6	1,3362	1,3626

Tableau B.2. L'analyse statistique des variables.

	Min	Max	Ecart-type (SD)	Moyenne
d_e (g/mol)	0.0914	1.1000	0.1291	0.7661
Log K_{OW}	0.1612	6.0330	1.3551	2.5554
Moment dipolaire (Debye)	-2.2200	9.3000	2.7008	1.3628
Longueur (nm)	1.4680	1.8730	0.1258	1.6036
Largeur (nm)	0.5000	1.3362	0.0953	0.9871
Profondeur (nm)	0.37950	1.4000	0.0926	1.0519
Potentiel zêta (mV)	-39.9100	19.7000	11.9568	-7.6705
Angle de contact (°)	42.7000	90.3000	6.2294	64.6435
Diamètre du pore (nm)	0.5400	0.7400	0.0571	0.7223
pH	3.0000	9.0000	1.1940	6.2432
Vitesse d'écoulement transversale (m/h)	288.0000	1094.4000	332.6317	504.0000
Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)	5.2579	20.0000	4.6249	9.3460
Rétention (%)	6.3636	100.0000	15.0353	88. 040

Tableau B.3. Valeurs des connections de poids

Connections													
Entrée – Cachée												**Cachée-Sortie**	
W_j^1	W_j^2	W_j^3	W_j^4	W_j^5	W_j^6	W_j^7	W_j^8	W_j^9	W_j^{10}	W_J^{11}	b_c^e	W_1^j	b_s^c
-5.5981	0.3103	0.4960	1.4188	0.5545	-4.8925	2.2057	1.3833	1.3913	0.1381	-0.8892	**1.4725**	-2.9013	
-11.7327	0.5263	0.9701	1.8738	1.6493	-8.3028	2.4932	1.5622	1.6350	-1.1804	-0.7763	**6.0011**	2.7367	**0.9679**
-0.7977	-0.7626	6.3831	3.0479	3.5166	2.7081	-0.5054	-0.2464	-2.0871	1.2057	6.8921	**-2.1875**	-0.1707	

Table C. 1. Matrice de corrélation de la BD.

	d_e	Moment dipolaire (Debye)	Log P	Longueur (nm)	Largeur (nm)	Profondeur (nm))	Angle de contact (°)	Potentiel zêta (mV)	pH	Vitesse (m/h)	Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)	Rétention (%)
d_e	1,0000	-0,0355	0,5955	-0,0399	0,5303	0,2833	0,0110	-0,1080	-0,1928	-0,3397	0,2542	0,4629
Moment dipolaire (Debye)	-0,0355	1,0000	-0,2313	-0,0737	-0,1168	0,0031	0,1538	-0,0236	0,1120	-0,1748	0,2943	-0,0828
Log P	0,5955	-0,2313	1,0000	-0,3809	0,3889	0,1617	-0,0066	-0,1288	-0,3285	-0,2459	0,3097	0,2570
Longueur (nm)	-0,0399	-0,0737	-0,3809	1,0000	-0,0219	-0,2087	-0,0830	0,0401	0,1530	-0,1099	-0,2929	0,1156
Largeur (nm)	0,5303	-0,1168	0,3889	-0,0219	1,0000	0,5025	-0,0455	-0,0111	-0,0973	0,0696	-0,0279	0,3515
Profondeur (nm)	0,2833	0,0031	0,1617	-0,2087	0,5025	1,0000	-0,0186	0,0411	0,0393	0,1796	-0,1087	0,2120
Angle de contact (°)	0,0110	0,1538	-0,0066	-0,0830	-0,0455	-0,0186	1,0000	-0,0960	0,0049	-0,0931	0,0382	-0,0225
Potentiel zêta (mV)	-0,1080	-0,0236	-0,1288	0,0401	-0,0111	0,0411	-0,0960	1,0000	-0,7299	0,1613	-0,1426	-0,0869
pH	-0,1928	0,1120	-0,3285	0,1530	-0,0973	0,0393	0,0049	-0,7299	1,0000	-0,0301	-0,0826	-0,0137
Vitesse (m/h)	-0,3397	-0,1748	-0,2459	-0,1099	0,0696	0,1796	-0,0931	0,1613	-0,0301	1,0000	-0,3864	-0,4142
Flux d'eau (l $m^{-2}h^{-1}$)	0,2542	0,2943	0,3097	-0,2929	-0,0279	-0,1087	0,0382	-0,1426	-0,0826	-0,3864	1,0000	0,1947
Rétention (%)	0,4629	-0,0828	0,2570	0,1156	0,3515	0,2120	-0,0225	-0,0869	-0,0137	-0,4142	0,1947	1,0000

Tableau C.1. Valeurs des erreurs du 20 RNI.

QSPR-RNI$_i$	Phase	R	EAM	REQM	EPM	ETP
QSPR-RNI$_1$	Apprentissage	0.9597	2.5400	3.5635	3.0332	3.8948
	Test	0.9588	0.7022	0.9028	0.7303	0.9375
	Validation	0.9365	4.1412	5.0066	4.7561	5.4217
	Totale	0.9570	2.5290	3.5666	3.0061	3.8871
QSPR-RNI$_2$	Apprentissage	0.9796	1.8603	2.8135	2.1900	3.1041
	Test	0.9241	1.0990	1.3136	1.1450	1.3642
	Validation	0.9037	3.3048	4.6836	4.0376	5.0719
	Totale	0.9771	1.8922	2.8777	2.2274	3.1629
QSPR-RNI$_3$	Apprentissage	0.9784	1.9675	2.9291	2.3910	3.2484
	Test	0.9504	0.9366	1.0883	0.9666	1.1301
	Validation	0.9640	5.5298	9.8040	7.0918	10.6169
	Totale	0.9674	2.0855	3.5095	2.5438	3.8755
QSPR-RNI$_4$	Apprentissage	0.9854	1.6634	2.2222	1.8641	2.4222
	Test	0.9341	1.5121	1.7077	1.5821	1.7734
	Validation	0.9696	1.8095	2.2276	2.0080	2.4122
	Totale	0.9847	1.6632	2.2012	1.8576	2.3930
QSPR-RNI$_5$	Apprentissage	0.9537	3.1373	4.5478	4.0928	5.0441
	Test	0.9642	0.9673	1.0886	0.9956	1.1305
	Validation	0.9737	4.1964	7.8873	5.4615	8.5411
	Totale	0.9476	3.1109	4.6920	4.0517	5.1880
QSPR-RNI$_6$	Apprentissage	0.9778	2.1768	3.5341	2.6182	3.9796
	Test	0.9716	0.5958	0.7469	0.6182	0.7756
	Validation	0.9389	5.0519	6.7870	5.9812	7.3496
	Totale	0.9744	2.2435	3.6888	2.6922	4.1335
QSPR-RNI$_7$	Apprentissage	0.9656	2.1348	3.1114	2.4124	3.4169
	Test	0.9657	0.5936	0.8318	0.6150	0.8638
	Validation	0.9130	3.5107	4.9190	3.8817	5.3268
	Totale	0.9627	2.1271	3.1526	2.3971	3.4506

QSPR-RNI$_8$	Apprentissage	0.9160	5.0948	7.8759	12.3007	8.9662
	Test	0.9197	1.1088	1.2907	1.1620	1.3404
	Validation	0.9404	7.1789	10.2522	8.7219	11.1022
	Totale	0.9103	5.0061	7.8240	11.6144	8.8469
QSPR-RNI$_9$	Apprentissage	0.9179	3.1555	5.2252	4.4556	5.7782
	Test	0.9385	1.2039	1.3277	1.2527	1.3788
	Validation	0.9452	5.0159	7.8337	6.1142	8.4832
	Totale	0.9107	3.1513	5.2631	4.3849	5.7968
QSPR-RNI$_{10}$	Apprentissage	0.9836	2.3664	3.6573	2.7730	4.1716
	Test	0.9565	0.8394	0.9677	0.8738	1.0049
	Validation	0.8108	4.4745	5.4781	4.9960	5.9323
	Totale	0.9820	2.3935	3.6840	2.7881	4.1725
QSPR-RNI$_{11}$	Apprentissage	0.9040	4.1808	6.2819	5.3863	6.9995
	Test	0.9553	1.1061	1.3094	1.1671	1.3598
	Validation	0.9509	4.1030	5.0110	4.6711	5.4264
	Totale	0.9037	4.0296	6.0855	5.1562	6.7486
QSPR-RNI$_{12}$	Apprentissage	0.8927	4.6297	7.2051	7.9280	8.0313
	Test	0.9633	1.7240	2.5174	1.8402	2.6142
	Validation	0.9761	6.7645	12.0372	8.6767	10.0352
	Totale	0.8808	4.5937	7.3569	7.6790	8.1614
QSPR-RNI$_{13}$	Apprentissage	0.9628	2.8118	4.5291	3.7862	5.0613
	Test	0.9802	0.5725	0.6744	0.5990	0.7003
	Validation	0.7833	4.7923	6.6106	5.0896	7.1586
	Totale	0.9596	2.7997	4.5452	3.6983	5.0538
QSPR-RNI$_{14}$	Apprentissage	0.9072	4.5741	6.7495	7.5377	7.4947
	Test	0.9915	0.9749	1.1552	1.0070	1.1997
	Validation	0.9184	3.7198	4.2770	4.0609	4.6316
	Totale	0.9074	4.3665	6.4979	7.0711	7.1835
QSPR-RNI$_{15}$	Apprentissage	0.9393	3.5127	5.4277	4.7982	6.0270
	Test	0.9236	1.6906	2.0143	1.7699	2.0918
	Validation	0.9798	4.6530	8.4243	6.0196	9.1227

	Totale	0.9333	3.4809	5.4965	4.7140	6.0765
QSPR-RNI$_{16}$	Apprentissage	0.9758	2.3773	3.5948	2.8344	4.0766
	Test	0.9552	1.5208	1.7153	1.6023	1.7813
	Validation	0.9314	3.4612	4.1147	3.7334	4.4559
	Totale	0.9747	2.3879	3.5559	2.8189	4.0064
QSPR-RNI$_{17}$	Apprentissage	0.8018	5.0949	7.9922	6.5989	8.9250
	Test	0.8642	2.9305	3.2865	3.0088	4.4129
	Validation	0.9772	4.2725	8.3742	5.5860	9.0685
	Totale	0.7978	4.9556	7.8544	6.3843	8.2778
QSPR-RNI$_{18}$	Apprentissage	0.9788	2.0596	3.4306	2.4388	3.8303
	Test	0.9447	0.9790	1.2198	1.0365	1.2668
	Validation	0.9419	3.3252	4.2282	3.7638	4.5787
	Totale	0.9776	2.0683	3.4021	2.4352	3.7798
QSPR-RNI$_{19}$	Apprentissage	0.9313	3.3218	4.8985	3.9873	5.4572
	Test	0.9162	1.3453	1.6943	1.4208	1.7595
	Validation	0.9607	5.1457	8.0996	6.6853	8.7711
	Totale	0.9242	3.3277	4.9951	3.9934	5.5385
QSPR-RNI$_{20}$	Apprentissage	0.9752	2.1867	3.1263	2.5612	3.4915
	Test	0.9487	1.2822	1.3584	1.3326	1.4107
	Validation	0.9285	2.9215	3.5361	3.3844	3.8293
	Totale	0.9742	2.1788	3.0873	2.5423	3.4309
RNA	Apprentissage	0.9598	2.8946	4.3432	3.8091	4.8463
	Test	0.9401	0.9821	1.2826	1.0219	1.3320
	Validation	0.8917	3.3624	4.3605	3.9101	4.7220
	Totale	0.9587	2.8272	4.2506	3.6838	4.7199