REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Yahia Farès de Médéa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THESE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences
En Génie des Procédés

Thème

MODELISATION FRACTIONNAIRE DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE

Présentée par **:**
Mme MESLI Chahrazad

Soutenue publiquement le : 21 / 10 / 2021, devant le jury composé de :

Mme. BOUCHERIT Nabila	MCA	Présidente	UYF de Médéa
Mme. SAHRAOUI Naima	MCA	Examinatrice	USTHB d'Alger
Mr. MEGATELI Smain	Professeur	Examinateur	USD de Blida 1
Mr. AOUABED Ali	Professeur	Examinateur	USD de Blida 1
Mr. LAIDI Maamar	Professeur	Directeur de thèse	UYF de Médéa
Mr. HANINI Salah	Professeur	Co-Directeur de thèse	UYF de Médéa

2021/2022

A…

Mes enfants Djihane et Abderrahmane

Mon mari Mourad

La mémoire de mes regrettés parents

Mes beaux parents

Ma famille et belle famille

Tous ceux, amis et collègues

Qui m'ont soutenu et encouragé

Le présent travail de recherche est le fruit de la convergence et la combinaison des efforts consentis par un ensemble de personnes auxquelles je voudrais rendre hommage individuellement.

Je remercie tout d'abord **ALLAH** le tout puissant qui, par sa grâce, m'a permis d'arriver au bout de mes efforts en me donnant la santé, la force, le courage et en me faisant entourer des merveilleuses personnes, avec lesquelles j'ai pu travailler, échanger et que j'ai probablement pu importuner.

Mes sincères remerciements ainsi que mon profond respect s'adressent à mon Directeur de thèse, Monsieur LAIDI Maamar, Professeur à l'Université Yahia Farés de Médéa, qui m'a fait l'honneur d'accepter d'encadrer le présent travail et de partager sa dense expérience, assurant une gestion et une orientation permanente de ma recherche. L'approche critique de ses précieux conseils, son immense expérience ainsi que sa constante disponibilité ont largement contribué à l'accomplissement du présent travail.

Il m'est un devoir d'exprimer également mon immense reconnaissance à mon Co-directeur de thèse, Monsieur HANINI Salah, Professeur à l'Université Yahia Farés de Médéa, d'abord pour m'avoir fait confiance, accordé l'honneur de travailler avec lui et pour m'avoir accompagné par son soutien indéfectible, ses remarques et multiples conseils, ses encouragements et sa disponibilité permanente, malgré ses multiples fonctions et occupations.

Mes plus vifs remerciements s'adressent également à Madame BOUCHERIT Nabila, Maitre de conférences à l'Université Yahia Farés de Médéa pour l'honneur qu'elle me fait en présidant mon jury de soutenance.
J'exprime toute ma reconnaissance à Madame SAHRAOUI Naima, Maitre de conférence à l'Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene USTHB d'Alger, ainsi que Messieurs Aouabed Ali et Megateli Smain, Professeurs à l'Université Saad Dahlab de Blida 1, pour l'attention qu'ils ont accordée à la lecture de cette thèse, d'avoir accepté de faire partie du jury de soutenance et de rehausser, par leur présence, la qualité des débats scientifiques qui s'y produisent.

Si je me dois de remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'achèvement de ce travail, ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à Madame Asma Adda, dont l'aide précieuse et les très fructueuses discussions échangées, m'auront été d'un immense apport.

Comment pourrai-je enfin ne pas être reconnaissante aux encouragements de ma petite famille et à sa patience, qui aura été à la limite du soutenable.

RESUME

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la modélisation fractionnaire de la filtration membranaire.

Le calcul fractionnaire (CF) a été utilisé comme une approche alternative à la modélisation ordinaire, souvent utilisé pour la compréhension des différents procédés de séparation sur membrane.

Les données expérimentales considérées dans cette étude ont été extraites des études publiées dans la littérature. Les données utilisées dans les modèles CFs) contiennent deux entrées, à savoir la concentration initiale et le temps, et comme sortie, c'est le volume du filtrat cumulé qui a été pris en considération. .

Les critères de performance statistiques retenus sont : le coefficient de détermination (R^2), l'erreur quadratique moyenne (RMSE), l'erreur absolue moyenne (MAE) et la métrique de la variance comptabilisée (VAF%). Ils ont permis d'évaluer la qualité et l'efficacité du modèle fractionnaire par rapport au modèle ordinaire, à n'importe quel ordre (1,2 ou n). Le modèle fractionnaire développé avec un ordre''n'' a donné des résultats très acceptables et a montré un fort potentiel pour l'estimation du volume du filtrat cumulé.

Le modèle fractionnaire d'ordre n étudié, a pu s'adapter à différentes cinétiques du procédé de filtration membranaire, avec une grande précision.

Le lissage des points a également été mené en utilisant les modèles ordinaire et fractionnaire. Les valeurs prédites par le modèle (CF) d'ordre'' n'', suivent de très près la tendance des valeurs expérimentales, avec une très faible déviation dans les différentes conditions opératoires.

Les constantes cinétiques de la filtration membranaire, à partir cuFC ont été optimisées en ajustant les données expérimentales et prédites par l'algorithme d'optimisation mathématique méteheuristique, Dragonfly (DA) implémenté dans le logiciel de programmation MATLAB.

Pour la microfitration des solutions de (ASB/BSA) à une concentration de 0.5g/L et celle de l'ADN plasmidique pQR150 (20kb) à une pression P=5psi, le modèle fractionnaire, donne un coefficient de détermination R^2 le plus proche de l'unité, égal respectivement à 0.9989 et à 0.9992. Enfin pour le cas de l'ultrafiltration des solutions d'alginate de sodium, les écarts calculés entre les valeurs de volume cumulé filtré, sont les plus faibles par le calcul du modèle fractionnaire

Mots clés : Calcul fractionnaire, modélisation ordinaire, adsorption, algorithme du Dragonfly (DA), filtration sur membrane

ABSTARCT

The main objective of this work is to study fractional modelling of membrane filtration.

Fractional calculus (FCs) was used as an alternative approach to ordinary modelling, which is often used for the understanding of different membrane separation processes.

The experimental data considered in this study were taken from studies published in the literature. The data used in the CF models contain two inputs, namely the initial concentration and time, and as output the accumulated filtrate volume was considered.

The statistical performance criteria used were: coefficient of determination (R^2), root mean square error (RMSE), mean absolute error (MAE) and variance accounted for metric (VAF%). They were used to assess the quality and efficiency of the fractional model compared to the ordinary model at any order (1, 2 or n). The fractional model developed with order 'n' gave very acceptable results and showed strong potential for estimating the volume of the accumulated filtrate.

The fractional model of order n studied was able to fit different kinetics of the membrane filtration process with high accuracy.

Point smoothing was also conducted using both the ordinary and fractional models. The values predicted by the (FC) model of order"n", follow very closely the trend of the experimental values, with very little deviation under the different operating conditions.

The kinetic constants of the membrane filtration from (FC) were optimised by fitting the experimental and predicted data by the mathematical meteheuristic optimisation algorithm, Dragonfly (DA) implemented in the MATLAB programming software.

For the microfiltration of (ASB/BSA) solutions at a concentration of 0.5g/L and that of the plasmid DNA pQR150 (20kb) at a pressure P=5psi, the fractional model, gives a coefficient of determination R^2 closest to unity, equal to 0.9989 and 0.9992 respectively. Finally, for the case of ultrafiltration of sodium alginate solutions, the calculated differences between the cumulative filtered volume values are the smallest by the fractional model calculation

Key words: Fractional calculation, ordinary modelling, adsorption, Dragonfly algorithm (DA), membrane filtration

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو دراسة النمذجة الجزئية للترشيح الغشائي.
تم استخدام حساب التفاضل والتكامل الكسري (CF) كنهج بديل للنمذجة العادية ، وغالبًا ما يستخدم لفهم عمليات فصل الغشاء المختلفة.
تم أخذ البيانات التجريبية التي تم تناولها في هذه الدراسة من الدراسات المنشورة في الأدبيات. تحتوي البيانات المستخدمة في نماذج CF) على مدخلين ، وهما التركيز الأولي والوقت ، وكمخرج ، فقد تم أخذ حجم المرشح التراكمي في الاعتبار. .
معايير الأداء الإحصائي المستخدمة هي: معامل التحديد (R^2) ، متوسط الخطأ التربيعي (RMSE) ، متوسط الخطأ المطلق (MAE) ومقياس التباين المحسوب (VAF٪). تم استخدامها لتقييم جودة وكفاءة النموذج الكسري مقارنة بالنموذج العادي ، بأي ترتيب (1،2 أو ن). أعطى النموذج الكسري الذي تم تطويره بترتيب 'n' نتائج مقبولة للغاية وأظهر إمكانات كبيرة لتقدير حجم المرشح التراكمي.
كان النموذج الجزئي من الترتيب ''n ''الذي تمت دراسته قادرًا على التكيف مع حركيات عملية الترشيح الغشائي بدقة كبيرة.
من أجل التكييف الدقيق لمحاليل (ASB / BSA) بتركيز 0.5 جم / لتر وتلك الخاصة ببلازميد DNA pQR150 (20 كيلو بايت) عند ضغط P = 5psi ، يعطي النموذج الكسري أقرب معامل تحديد R2 للوحدة ، متساوي إلى 0.9989 و 0.9992 على التوالي. أخيرًا ، بالنسبة لحالة الترشيح الفائق لمحاليل ألجينات الصوديوم ، فإن الفروق المحسوبة بين قيم الحجم التراكمي المفلتر هي الأدنى من خلال حساب النموذج الكسري

الكلمات المفتاحية: الحساب الكسري ، النمذجة العادية ، الامتزاز ، خوارزمية اليعسوب (DA) ، الترشيح الغشائي

Table des matières

Abréviations i
Nomenclature et symboles ii
Liste des tableaux v
Liste des figures vi

Introduction générale 1

Chapitre I. Généralités sur la filtration membranaire 4
I.1. Introduction 4
I.2. Définition de la filtration membranaire 5
I.3. Classification des procédés membranaires 5
I.3.1. Procédés de filtration baromembranaires 7
I.3.2. Choix de la membrane 7
I.3.2. Sélection du procédé 8
I.4. Classification des membranes 10
I.4.1. Classification selon la porosité 10
I.4.1.1. Membranes poreuses 10
I.4.1.2. Membranes denses 11
I.4.1.3. Membranes échangeuses des ions 12
I.4.2. Classification selon la géométrie des membranes 12
I.4.2.1. Les modules plans 13
I.4.2.2. Les modules spiralés 13
I.4.2.3. Les modules tubulaires 14
I.4.2.4. Les modules à fibres creuses 15
I.4.3. Classification selon la morphologie 16
I.4.3.1. Les membranes symétriques ou isotropes 16
I.4.3.2. Les membranes asymétriques ou anisotropes 17
I.4.3.3. Les membranes liquides 19
I.4.4. Classification selon la nature chimique 19
I.4.4.1. Membranes organiques 19
I.4.4.2. Membranes minérales ou inorganiques 20
I.4.4.3. Membranes hybrides ou composites 21
I.5. Modes de fonctionnement 21
I.5.1. La filtration en mode frontal 21
I.5.2. La filtration en mode tangentiel 22
I.5.3. La filtration à flux constant ou pression constante 23
I.6. Grandeurs caractéristiques des membranes 24
I.6.1. La perméabilité 24
I.6.2. Flux de perméation 26
I.6.2.1. Filtration du solvant pur 27
I.6.2.2. Filtration en présence d'un soluté
I.6.3. Sélectivité d'une membrane- Le taux de rétention 29
I.6.3.1. Taux de rétention intrinsèque 30
I.6.3.2. Taux de rétention observé 32
I.6.4. Seuil de coupure 34

I.7. Le colmatage des membranes
I.7.1. Définition, origine et conséquences du colmatage 35
I.7.2. Différents types de colmatage 36
I.7.2.1. Colmatage inorganique ou par entartrage (scaling) 36
I.7.2.2. Colmatage par dépôt 36
I.7.2.3. Le bio-colmatage 36
I.7.3. Les mécanismes du colmatage 36
I.8. L'adsorption 41
I.8.1. Définition de l'adsorption 41
I.8.2. Théorie de l'adsorption 42
I.8.3. Cinétiques et isothermes d'adsorption 45
I.9. Avantages et inconvénients des procédés membranaires 45
I.10. Taille et prévisions du marché de la filtration membranaire 46
I.10.1. Marché mondial de la filtration membranaire par application 47
I.10.2. Marché mondial de la filtration membranaire par géographie 48
I.11. Conclusion 49

Chapitre II. Généralités sur le calcul fractionnaire

II.1. Introduction 50
II.2. La modélisation mathématique 50
II.2.1. Introduction 50
II.2.2. La modélisation ordinaire 56
II.2.2.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO) 57
II.2.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre (PSO) 58
II.2.2.3. Modèle de la cinétique du pseudo $n^{ième}$ ordre (PNO) 61
II.3. Aperçu historique sur le calcul fractionnaire 62
II.4. Fonctions spéciales du calcul fractionnaire 67
II.4.1. La fonction Gamma 68
II.4.2. La fonction Bêta 69
II.4.3. La fonction Mittag-Lefller 69
II.4.4. La fonction d'erreur 70
II.5. Transformée de Laplace 70
II.51. Propriétés de la transformée de Laplace 71
II.5.2. Transformée de Laplace de l'intégrale fractionnelle 72
II.5.3. Transformée de la dérivée fractionnaire 72
II.6. Dérivées fractionnaires 73
II.6.1. Dérivées fractionnaires de Riemann-Liouville 74
II.6.2. Dérivée fractionnaire au sens de Caputo 75
II.6.2.1 Relation entre l'approche de Riemann-Liouville et de Caputo 76
II.6.3. Dérivée fractionnaire au sens de Grunwald-Leitnikov 76
II.7. Transformation de Laplace des dérivées fractionnaire 77
II.7.1. Transformation de Laplace de la dérivée fractionnaire de Riemann-Liouville 77
II.7.2. Transformation de Laplace de la dérivée fractionnaire de Caputo 77
II.7.3. Transformation de Laplace de la dérivée fractionnaire de Grunwald-Leitnikov 77
II.8. Etat de l'art sur la modélisation fractionnaire 78
II.9.Techniques de modélisation par intelligence artificielle 86
II.9.1. Les techniques d'optimisation 87
II.9.2. Les techniques métaheuristiques 89

II.9.2.1. Optimisation par essaim particulaire (PSO) 90
II.9.1.2. L'algorithme de la libellule ou dragonfly algorithm (DA) 91
II.10. Conclusion 93

Chapitre III. Modélisation de la filtration membranaire
III.1. Introduction 94
III.2. La modélisation ordinaire 95
III.2.1 Equations de vitesse ordinaire 95
III.2.1.1. Equation de vitesse ordinaire de pseudo premier ordre 97
III.2.1.2. Equation de vitesse ordinaire de pseudo second ordre 97
III.2.1.3. Equation de vitesse de pseudo $n^{ième}$ ordre 98
III.2.2. Equations de vitesses fractionnaires 98
III.2.2.1. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du 1er ordre 98
III.2.2.2. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du $2^{ème}$ ordre 99
III.2.2.3. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du $n^{ième}$ ordre 100
III.3. Mesures de précision 101
III.3.1. Erreur absolue moyenne MAE 102
III.3.2. Erreur quadratique moyenne RMSE 102
III.3.3. Coefficient de détermination R^2 103
III.4. Résultats de la modélisation fractionnaire 103
III.4.1.Optimisation et comparaison des modèles 103
III.4.2.Validation du modèle fractionnaire 110
III.4.2.1.Exemple de validation 01 110
III.4.2.2. Exemple de validation 02 115
III.5. Conclusion 117

Conclusion générale et perspectives 118
Références bibliographiques 120
Valorisation Scientifique

Abréviations

Symbole	Signification
ASB	Albumine de sérum bovin
BSA	Bovin serum albumin
CF	Calcul fractionnaire
DA	Dragonfly Algorithm
ED	Electrodialyse
FNO	Fractionnaire n^{iéme} premier ordre
FSO	Fractionnaire second ordre
FPO	Fractionnaire premier ordre
IA	Intelligence artificielle
MAE	Mean Absolute Error (Erreur absolue moyenne)
MF	Microfiltration
MFI	Indice de colmatage modifié (Modified Fouling Index)
MM	Méthode de modélisation
NF	Nanofiltration
PS	Polystyrene
OI	Osmose Inverse
PA	Pression d'alimentation
PCTE	Track-etched polycarbonate membrane
PES	Polyethersulfone
PNO	Pseudo n^{iéme} ordre
PSO	Pseudo second ordre
PPO	Pseudo premier ordre
PSL	Polystylene latex
PTM	Pression transmembranaire
PVDF	Polyvinylidene difluoride
SDI	Indice de densité du limon (Silt Density Index)
SC	Seuil de coupure de la membrane
R	Coefficient de régression linéaire
R^2	Coefficient de détermination
Re	Nombre de Reynolds
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
VAF %	Variance comptabilisée
UF	Ultrafiltration

Nomenclatures et symboles

Lecture	Désignation	Unité
$\mathbf{A_{filtration}}$	Surface de filtration	(cm^2)
$\mathbf{C_A}$	Concentrations de soluté dans le flux d'alimentation	$(\mathrm{mol.\,m^{-3}})$
$\boldsymbol{C_0}$	Concentration massique des substances chimiques dans le flux d'alimentation	$(\mathrm{kg.\,m^{-3}})$
$\mathbf{C_M}$	Concentrations de soluté à l'interface	$(\mathrm{mol.\,m^{-3}})$
$\boldsymbol{C_p}$	Concentration de soluté dans le permeat	$(\mathrm{mol.\,m^{-3}})$
$\boldsymbol{C_R}$	Concentration de soluté dans le retentat	$(\mathrm{mol.\,m^{-3}})$
$\boldsymbol{\rho}$	Masse volumique	$(\mathrm{g/cm^3})$
$\boldsymbol{d_h}$	Diamètre hydraulique	(m)
$\boldsymbol{D_{particle}}$	Diamètre de particule	$(\mu\mathrm{m})$
$\mathbf{J_v}$	Flux de solvant	$(\mathrm{l.\,h^{-1}m^{-2}})$
$\mathbf{J_S}$	Débit de soluté	$(\mathrm{l.\,h^{-1}m^{-2}})$
$\boldsymbol{K}$	Coefficient de transfert de masse	(-)
$\boldsymbol{k_1}$	Constante de la réaction d'adsorption d'équation premier ordre	($\mathrm{min^{-1}}$)
$\boldsymbol{k_2}$	Constante de la réaction d'adsorption d'équation seconde ordre	(mg/g min)
$\boldsymbol{k_n}$	Constant de la réaction	$(\mathrm{mg/g})^{1-\mathrm{n}}\mathrm{s^{-1}}$
$\boldsymbol{L_p}$	Permeabilité hydraulique	$(m^{-1}.s)$
$\boldsymbol{M}$	Masse membranaire	(g)
PTM	Pression transmembranaire	(bar)
$\boldsymbol{p}$	Pression	(bar)
$\mathbf{P_{operation}}$	Pression opérationnelle	(bar)
$\mathbf{P_{filtration}}$	Pression de filtration	(bar)
q (t)	Quantité adsorbée par unité de masse de la membrane	$(\mathrm{mg/g})$

q_{max}	Quantité adsorbée maximum par unité de masse de la membrane	$(\mathrm{mg/g})$
$\mathbf{Q_A}$	Débit volumique d'alimentation	$(\mathrm{m^3/h})$
$\mathbf{Q_P}$	Débit volumique de permeat	$(\mathrm{m^3/h})$
R	Rétention	(%)
$\mathbf{R_m}$	Résistance due à la membrane	$(\mathrm{m^{-1}})$
$\mathbf{R_c}$	Résistance due au colmatage	$(\mathrm{m^{-1}})$
S_m	Surface mepmbranaire	$(\mathrm{m^2})$
T	Température	(K)
t	Temps	(h)
V	Volume de filtrat	(m^3/m^2)
V_m	Volume de filtrat maximum	(m^3/m^2)
y	Taux de conversion	(%)

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
ΔΠ	Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	(Bar)
$\Delta\mathbf{P}$	Perte de charge dans les modules	(Bar)
Π	La pression osmotique	(Bar)
α	Pente de la droite du meilleur ajustement linéaire	(-)
β	Ordonnée à l'origine de la droite du meilleur ajustement linéaire	(-)
δ	Facteur de polarisation	
δ_f	Conductivité d'alimentation	$(\mu\mathrm{S/cm})$
δ_p	Conductivité de permeat	$(\mu\mathrm{S/cm})$
σ	Coefficient de réfection	(-)
ρ	Masse volumique	$(\mathrm{kg/m^3})$
μ	Viscosité dynamique	$(\mathrm{Pa.s})$

Exposants

Lecture	Désignation
cal	Calculée
exp	Expérimentale

Indices

Lecture	Désignation
max	Maximum
min	Minimum
$\bar{x}$	Moyenne

Liste de tableaux

Chapitre I. Généralités sur la filtration membranaire

Tableau I.1.	Procédés de séparation en milieu liquide en fonction de la force motrice	05
Tableau I.2.	Les applications des techniques membranaires	06
Tableau I.3.	Caractéristiques générales des procédés membranaires dont la force motrice est la pression	07
Tableau I.4.	Classification des matériaux poreux selon leur taille d'après l'IUPAC	12
Tableau I.5.	Avantages et inconvénients des différents modules membranaires	16
Tableau I.6.	Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition	20
Tableau I.7.	Avantages et inconvénients des membranes minérales	21

Chapitre II. Généralités sur le calcul ordinaire et fractionnaire

Tableau II.1.	Les transformées de Laplace	73

Chapitre III. Modélisation fractionnaire

Tableau III.1.	Expressions des indicateurs statistiques	102
Tableau III.2.	Comparaison des différentes valeurs des fonctions des fonctions d'erreur et des paramètres cinétiques, entre le modèle développé dans cette étude et le modèle ordinaire de [Adda A et al -2019].	107
Tableau III.3.	Comparaison des différents paramètres obtenus par les modèles ordinaire et fractionnaire pour l'article de [Affandy.A et al-2013].	112
Tableau III.4.	Comparaison des différentes fonctions d'erreurs pour l'article de [Sioutopoulos D.C. et al. 2016]	115

Liste de figures

Chapitre I. Généralités sur la filtration membranaire

Figure I.1.	Schéma d'une membrane sélective	4
Figure I.2.	Organigramme pour la sélection du procédé membranaire	9
Figure I.3.	Les techniques membranaires les plus utilisées dans le traitement des eaux	9
Figure I.4.	Représentation schématique des trois types de pores d'une membrane	10
Figure I.5.	Structure de membranes : macroporeuse, mésoporeuse et à porosité hiérarchique (MEB)	11
Figure I.6.	Images MEB d'une membrane d'alumine poreuse polydomaine	12
Figure I.7.	Systèmes modulaires plans	13
Figure I.8.	Module spiralé	14
Figure I.9.	Système membranaire tubulaire	14
Figure I.10.	Module à fibre creuse	15
Figure I.11.	Schématisation des modes de filtration d'une fibre creuse	15
Figure I.12.	Membranes isotropes	16
Figure I.13.	Photographie à MEB d'une membrane symétrique poreuse (isotrope)	17
Figure I.14.	Membrane anisotrope	17
Figure I.15.	Structure de membrane anisotrope	17
Figure I.16.	Structure et photo MEB d'une membrane céramique asymétrique	18
Figure I.17.	Photographie MEB et structure d'une membrane composite	18
Figure I.18.	Structure des membranes liquides	19
Figure I.19.	Filtration en mode frontal	22
Figure I.20.	Filtration en mode frontal	23
Figure I.21.	Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant	24
Figure I.22.	Schéma représentatif d'une membrane selon le modèle des pores cylindriques	25
Figure I.23.	Effet de la pression osmotique	28
Figure I.24.	Evolution du taux de rejet en fonction du ratio rayon de soluté/ rayon du pore	32
Figure I.25.	Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique	32
Figure I.26.	Evolution du taux de rejet observé avec le flux	33
Figure I.27.	Exemple de détermination du seuil de coupure membranaire à l'aide de la mesure de rétention d'une série homologue de solutés de différentes masses molaires	34
Figure I.28.	Paramètres influençant le colmatage	37
Figure I.29.	Mécanismes de colmatage par dépôt de particules	37
Figure I.30.	Schéma des différents mécanismes de colmatage	
Figure I.31.	Schéma du modèle de régression linéaire multiple pour l'encrassement des membranes.	40
Figure I.32.	Conception d'un adsorbeur batch à une seule étape	42
Figure I.33.	Marché mondial de la filtration membranaire de 2020 à 2027	46
Figure I.34.	Marché mondial de la filtration membranaire par application	47
Figure I.35.	Marché mondial de la filtration membranaire par géographie	47
Figure I.36.	Marché mondial de la filtration membranaire par région	48

Chapitre II. Généralités sur le calcul ordinaire et fractionnaire

Figure II.1.	Principe de généralisation de l'opération de dérivation à des ordres non entiers	74
Figure II.2.	Classification des techniques d'optimisation	88
Figure II.3.	Classification des techniques métaheuristiques	90
Figure II.4.	Mécanisme statique et dynamique de grouillement des libellules dans la nature	93

Chapitre III. Modélisation de la filtration membranaire

Figure III.1.	Volume du filtrat cumulé expérimental, en fonction du temps pour différentes concentrations	105
Figure III.2.	Comparaison par diagramme à barre des modèles développés en fonction du RMSE	106
Figure III.3.	Comparaison entre le volume calculé et expérimental en fonction du temps pour la filtration en profondeur	108
Figure III.4.	Courbe de régression du volume calculé par rapport au volume expérimental pour les concentrations sélectionnées	109
Figure III.5.	Tracé d'extrapolation du volume du filtrat cumulé expérimental et calculé, des échantillons d'ADN plasmidique en fonction du temps	111
Figure III.6.	Courbe de régression du volume calculé fractionnaire par rapport au volume expérimental pour les échantillons d'ADN plasmidique	113
Figure III.7.	Tracé d'extrapolation du volume du filtrat cumulé expérimental et calculé, d'alginate de sodium en fonction du temps	115
Figure III.8.	Courbe de régression du volume calculé fractionnaire par rapport au volume expérimental pour les échantillons d'Alginate de Sodium	116

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La révolution de l'informatique et le développement de nouvelles méthodes de calcul numérique basé sur l'intelligence artificielle et les sciences cognitives, ont donné naissance durant les dernières décennies à des nouvelles méthodes de calcul et de modélisation telles que les méthodes d'intelligences artificielles. L'efficacité, la fiabilité et la robustesse de ces méthodes par rapport aux difficultés de l'utilisation des approches classiques, ont été démontrées par leurs nombreuses applications dans le domaine du génie des procédés [Bouamar M. et Ladjal M. -2007].

Le calcul traditionnel utilisé, basé sur la différentiation et l'intégration d'ordre entier, fournit des outils puissants pour la modélisation d'un bon nombre de phénomènes étudiés par les sciences appliquées. Cependant, plusieurs études théoriques et expérimentales montrent que certains systèmes (électrochimiques, thermiques, viscoélastiques, …) sont mieux régis par des équations différentielles fractionnaires à dérivées non entières. [N'Doye I-2011]

Des modèles basés sur des équations différentielles fractionnaires à dérivées non entières ont, à cet effet, été développés, autrement dit qu'un modèle d'ordre fractionnaire est la généralisation d'un modèle entier.

Les systèmes décrits par des modèles d'ordre fractionnaire, utilisant des équations différentielles fractionnaires, basées sur la dérivée non entière ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique, que depuis les trois dernières décennies, surtout lorsqu'ils ont observé que la description de quelques systèmes est plus exacte, lorsque la dérivée fractionnaire est utilisée à la place de la dérivée ordinaire [Khalouta A. -2019]

Actuellement, le calcul fractionnaire a été considérablement appliqué dans différents domaines de la science et de l'ingénierie et un bon nombre de méthodes pour l'approximation de la dérivée et de l'intégrale fractionnaire, ont été proposées et employées dans diverses applications.

La plupart des scientifiques et des ingénieurs en génie des procèdes ont recours à la modélisation mathématique des procédés chimiques et physiques. Pour ce faire, ils développent ou utilisent des logiciels de simulation afin de résoudre les différentes tâches.

La modélisation de la science des membranes et des procédés membranaires est relativement nouvelle et peut être réalisée à différentes échelles et niveaux de complexité mathématique [Perfilov V. -2018].

Les procédés de séparation par membranes sont impliqués dans de nombreuses opérations industrielles. Le domaine d'application de ces techniques est très étendu et concerne en particulier les domaines de l'agro-alimentaire, de l'industrie pharmaceutique, du traitement de l'eau et des effluents (opérations de clarification, de concentration et de désinfection), de la chimie, des biotechnologies et des procédés émergeants, tels que les réacteurs membranaires.

Certaines avancées technologiques ont été rendues possibles grâce au développement des procédés membranaires.

Les procédés de filtration membranaire sont considérés comme des procédés verts puisqu'en comparaison à d'autres protocoles techniques, ils sont d'une part moins énergivore, (de par leur fonctionnement, à température ambiante principalement), [Romdhane A. -2014] et d'autre part, ils limitent la production d'effluents [Lebleu N., 2014].

L'un des plus gros problèmes que rencontrent, les membranes de filtration est leur colmatage, qui peut être réversible ou irréversible et qui induit une forte baisse du flux de perméation, de leur perméabilité et de leur sélectivité.

Les principaux phénomènes de colmatage sont l'accumulation via le dépôt de matière sur la surface de la membrane, le blocage des pores et l'adsorption de molécules sur le matériau membranaire.

Le taux de variation de l'adsorption des composés, en fonction du temps, est directement proportionnel à la quantité adsorbée.

Il est à noter que la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature signale que plusieurs modèles ordinaires, avec leurs formes linéaires, ont été proposés, pour comprendre le mécanisme simpliste du processus d'adsorption et l'estimation des performances des adsorbants pour l'élimination des polluants.

A notre connaissance, il n'existe aucun travail relatif à la modélisation de la cinétique de filtration membranaire, utilisant le calcul fractionnaire.

La nouveauté du présent travail de recherche est par conséquent d'utiliser le calcul fractionnaire, avec un algorithme d'optimisation récent (Dragonfly Algorithm "DA"), pour modéliser la cinétique des membranes de filtration. En outre une comparaison des

résultats auxquels nous avons abouti, sera faite avec ceux obtenus par une modélisation conventionnelle ordinaire.

Le manuscrit qui suit est organisé en trois chapitres.

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique soulignant les notions fondamentales de la filtration membranaire avec un intérêt particulier aux procédés baro-membranaires. Une description du colmatage des membranes par adsorption y est donnée et largement présentée.

Le deuxième chapitre est consacré principalement à la modélisation fractionnaire. Nous y présenterons des définitions élémentaires et les notions de base relatives au calcul fractionnaire. On introduira les deux plus importantes approches de dérivation fractionnaire, celle de Riemann-Liouville et celle de Caputo. On présentera quelques-unes de leurs propriétés

Un état de l'art des différents travaux sur la modélisation fractionnaire, dans une approche générale, y est également présenté. De même, la modélisation ordinaire et fractionnaire y sont largement exposées et illustrées.

Le troisième chapitre est dédié aux différentes procédures de modélisations utilisées. Il comptera deux axes :

- Le premier sera consacré à la modélisation fractionnaire, du phénomène de colmatage des membranes par adsorption, en se basant sur la dérivée de Caputo, la transformée de Laplace directe et indirecte et les critères de performances statistiques,
- Puis en second lieu, la performance du modèle fractionnaire établi sera comparé avec celle du modèle ordinaire non linéaire, publié récemment par [Adda A. et al. -2020]

Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui rassemble les principaux résultats obtenus et suggère des perspectives futures de recherche.

Chapitre I
Généralités sur la filtration membranaire

I.1. Introduction

L'intégration des procédés membranaires, dans certains procédés de filtration, est importante et en constante augmentation, ce qui a amené à une évolution réussie de ces dernières. Le développement de ces nouvelles industries est souvent le résultat direct de l'évolution de la science des membranes.

I.2. Définition de la filtration membranaire

La filtration membranaire est une technique de séparation liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz ou gaz/gaz. Les techniques séparatives à membranes, sont des procédés physiques de séparation qui utilisent les propriétés de tamisage moléculaire d'une membrane poreuse, balayée par le fluide, contenant les constituants à séparer.

Le rôle d'une membrane est d'agir comme barrière sélective. Sous l'effet d'une force motrice, elle permet le passage (transfert) ou la rétention de certains composants, par rapport à d'autres, entre les deux milieux qu'elle sépare. La figure 1 illustre le principe de base de la filtration membranaire. [Cheraitia, A.-2015]

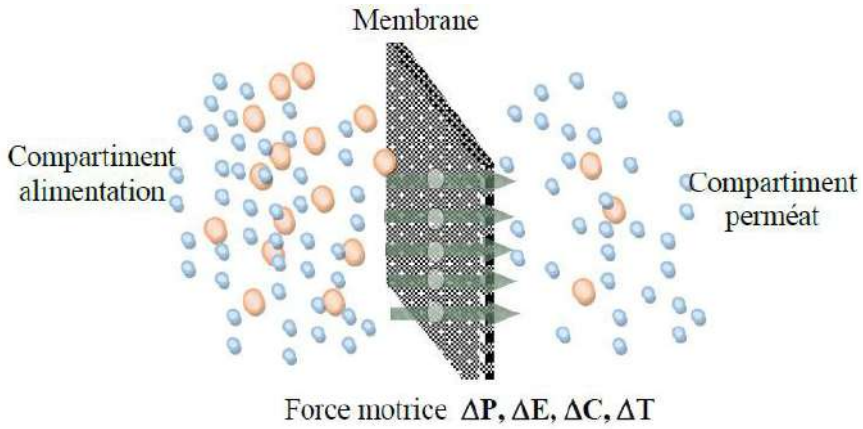


Figure I.1 Schéma d'une membrane sélective [Cheraitia, A.-2015]

Les constituants contenus dans un fluide, circulant à un débit Q_A, sont séparés de façon sélective (taille, poids moléculaire, charge, etc.) lorsque le fluide arrive au contact avec la membrane. La phase retenue, en surface ou à l'intérieur des pores de la membrane, constitue alors le rétentat (ou concentrat) alors que la phase ayant traversé la membrane s'appelle le perméat (ou filtrat), de débit Qp. [Bikai, J. -2015]

Les membranes permettent de fractionner des suspensions composées de particules ou de molécules sur la base de leur taille, sans changement d'état physique de la suspension, contrairement à d'autres procédés de séparation. Ainsi, la fraction présentant un intérêt peut être récupérée dans le perméat ou dans le retentât.

I.3. Classification des procédés membranaires

Les techniques séparatives à membranes utilisent la séparation par passage sélectif (perméation) d'une ou plusieurs espèces à travers une membrane permsélective et retiennent un ou plusieurs autres composés. La composition de la matière traversant la membrane est donc différente de la composition de celle retenue.

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par :

- Le fluide à traité (une solution à dépolluer, une eau à dessaler…) ;
- La membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre de manière spontanée vers un nouvel état d'équilibre. La barrière (physique ou chimique) constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre les deux phases. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de l'intensité de la contrainte appliquée de part et d'autre de cette interface. Cette contrainte a pour but d'accélérer le processus de séparation.

Il est d'usage de classer les différentes techniques membranaires, selon la nature de la force motrice mise en jeu. Celle-ci peut être :

- un gradient de pression **ΔP** ;
- un gradient de concentration **ΔC** ;
- un gradient de potentiel électrique **ΔE** ;
- un gradient de température **ΔT**

BOUCHAUD. A, dans son étude de la nanofiltration, donne de la séparation membranaire la représentation schématique fournie par le tableau (I.1), [Bouchaud, A. -2004].

Tableau I.1. Procédés de séparation en milieu liquide en fonction de la force motrice [Bouchaud, A. -2004].

Force motrice	Opération
Gradient de pression	Microfiltration, ultrafiltration,nanofiltration, osmose inverse, perméation de gaz
Gradient de potentiel chimique	Pervaporation, dialyse, membranes liquides
Gradient de potentiel électrique	Electrodialyse, électrolyse sur membrane, électrophorèse sur membrane
Gradient de température	Distillation membranaire

Les technologies membranaires regroupent nombre de procédés, en phase liquide ou gazeuse. Lorsqu'il s'agit d'une action de séparation conduite sous gradient de pression, les procédés sont dénommés **« baro-membranaires ».**

La classification des procédés se fait généralement selon la taille des pores des membranes et la taille des composés retenus. Les procédés membranaires (qui se distinguent donc par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer) sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. [Lachebi, S. -2009]

L'exclusion par la taille est le mécanisme principal de séparation de la majorité des technologies membranaires, la nature chimique des espèces joue également un rôle important dans la NF, l'OI, l'ED et la séparation de gaz. Le tableau suivant renferme quelques applications industrielles des principales techniques membranes utilisées. [Ammi Said, A..-2019]

Tableau I.2. Les applications des techniques membranaires. [Ammi Said, A..-2019]

Technique	Application
Osmose inverse	Dessalement des eaux saumâtres Traitement des eaux usées, des eaux de surface et des eaux souterraines. Concentration des produits alimentaires Elimination de l'alcool de la bière et du vin
Dialyse	Séparation du sulfate de nickel de l'acide sulfurique Elimination des métabolites résiduels, de l'excès d'eau corporelle et de l'équilibre électrolytique dans le sang Hémodialyse
Electrodialyse	production de sel de table a partir d'eau de mer Concentration de saumures issues de l'osmose inverse Traitement des eaux usées provenant de la galvanoplastie Déminéralisation de lactosérum de fromage
Microfiltation	stérilisation de médicaments Clarification de la stabilisation biologique des boissons Purification d'antibiotiques Séparation de cellules mammifères d'un liquide
Ultrafiltartion	Préconcentration du lait avant la fabrication du fromage Clarification du jus de fruit Récupération des vaccins et des antibiotiques du bouillon de fermentation Élimination de la couleur de la liqueur noire Kraft dans la fabrication du papier.
Nanofiltration	Séparation des ions monovalents des ions bivalents dan l'eau Concentration des hormones gibberelines du sirop d'érable Concentration et déminéralisation du lactose Récupération du colorant des eaux utilisées en textile Séparation, concentration et production d'hormones et d'antibiotiques dissous dans le sérum sanguin Élimination des pesticides des eaux usées
Pervaporation	Déshydratation des azéotropes éthanol-eau Élimination de solvants organique de l'eau Élimination des matières organiques de l'eau
Perméation de gaz	Séparation de CO_2 ou H_2 du méthane et d'autres hydrocarbures Réglage du rapport H_2/ CO dans le gaz de synthèse Séparation de l'air en flux enrichis en azote et en oxygène Récupération de l'hélium Récupération du méthane à partir de biogaz
Membranes liquides	Récupération du zinc des eaux usées Récupération du nickel des solutions de galvanoplastie

I.3.1. Procédés de filtration baromembranaires

Dans ce chapitre, on s'intéressera plus particulièrement aux procédés de filtration baromembranaire (MF, UF, NF et OI).

Schématiquement, la microfiltration retient les particules, l'ultrafiltration les macromolécules, la nanofiltration les ions divalents, l'osmose inverse ne laissant passer que le solvant (eau généralement).

La pression appliquée va différencier les membranes basses et haute pression. Les membranes basses pression regroupent la microfiltration et l'ultrafiltration et les membranes hautes pression concernent la nanofiltration et l'osmose inverse.

Plus le procédé retient des entités de petite taille, plus la pression à appliquer est forte (moins d'un bar pour la microfiltration, jusqu'à 80 bars pour l'osmose inverse) et plus la consommation énergétique est élevée. La consommation énergétique dépend également de la vitesse tangentielle de circulation du fluide.

Le tableau suivant [Bekhti, S.-2016] représente les principales caractéristiques des procédés baromembranaires. (MF, UF,NF,OI).

Tableau I.3. Caractéristiques générales des procédés membranaires dont la force motrice est la pression [Bekhti, S. -2016]

Procédé membranaire	Mécanisme de séparation	Taille des pores (nm)	Intervalle d'application (µm)	Particules retenues
Microfiltration	Exclusion de taille	Macropores (>50)	0,08 - 2,0	MES, colloides, bacteries, virus
Ultrafiltration	Exclusion de taille	Mésopores (2-50)	0,005 - 0,2	Macromolécules, colloides,bacteries,quelques virus, protéines
Nanofiltration	Exclusion de taille	Micropores (<2)	0,001 - 0,01	Molécules, virus
Osmose inverse	Solubilisation / diffusion	Dense (<2)	0,0001- 0,001	Couleur, molécules de faibles tailles, les ions parmi lesquels, le calcium,magnésium , sulfates, nitrates et sodium

Les techniques de MF, UF NF et OI sont généralement associées à d'autres procédés, soit physico-chimiques tels que :la coagulation floculation, l'adsorption sur charbon actif et les techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse [Mesli, C. -2010].

I.3.2. Choix de la membrane

Le choix de la technique se fait tout d'abord par rapport à la séparation à réaliser. Puis, les conditions opératoires et les caractéristiques du fluide (pH, temperature, présence de

composés qui réagissent avec le matériau membranaire, etc.) [Bacchin, P-2002] doivent etre pris en consirération.

Le matériau doit donc être choisi afin de limiter les affinités avec les espèces du fluide à traiter (pour limiter les phénomènes d'adsorption). [Ammi Said, A. -2019]. Les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique. Il ne faut pas oublier le coût, qui doit être compatible avec la valeur ajoutée du produit.

I.3.3. Sélection du procédé

Les critères de sélection d'un procédé à membrane dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles de la membrane (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique…) et des conditions hydrodynamiques de travail (pression transmembranaire et vitesse tangentielle de circulation du fluide).

Dans la littérature, les membranes sont généralement classées suivant trois paramètres : la taille nominale des pores, le seuil de coupure en termes de masse molaire, plus connu sous son appellation anglaise « Molecular Weight Cut Off » (MWCO) exprimé en Daltons (Da) et la perméabilité à l'eau pure à 25°C.

La figure simplifiée suivante (fig I. 2) adaptée d'un article de [Bergman,R.A et Lozier,J.C -1993], permet de mieux comprendre comment sélectionner le meilleur procédé à membranes (MF,UF NF,ED etOI) selon des critères de qualité et de traitement de données,[Mesli, C. -2010].

Si l'objectif à atteindre lors du traitement, est d'enlever simplement les particules (matières en suspensions et colloides), la microfîltration est le procédé de choix. S'il est nécessaire d'enlever des substances organiques dissoutes, on doit connaître leur poids moléculaire. La masse des particules est exprimée en Daltons. Le Dalton exprime la masse d'un atome d'hydrogène et est égal à $1{,}66.10^{-27}$ kg.

La nanofiltration s'avère être le procédé de choix si les besoins d'élimination des composés inorganiques sont limités aux ions divalents (comme c'est le cas pour l'adoucissement).

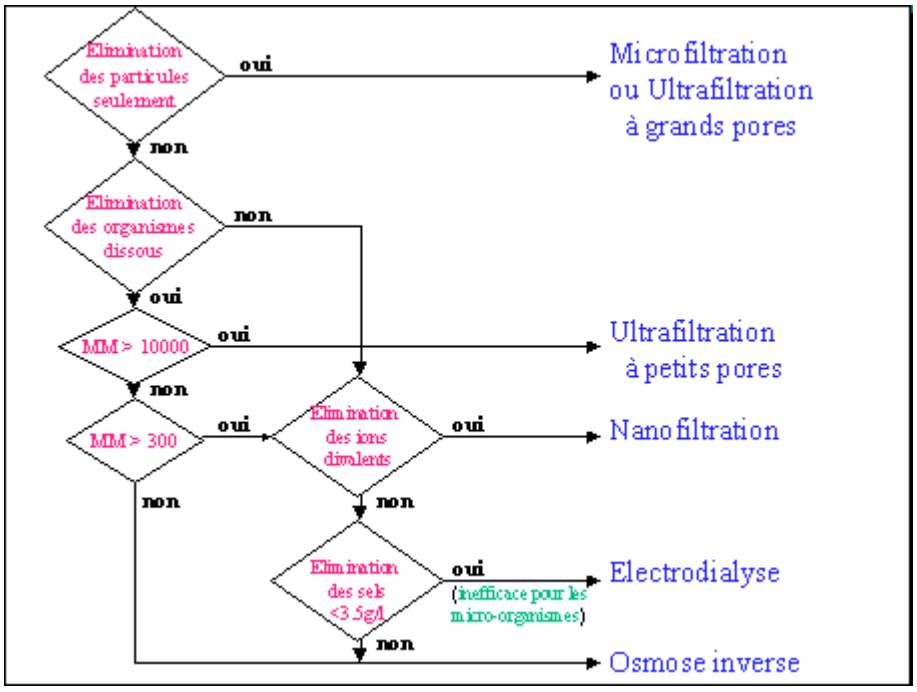


Figure I.2. Organigramme pour la sélection du procédé membranaire

La figure (I.3) renferme les techniques membranaires les plus utilisées dans le domaine du traitement des eaux.

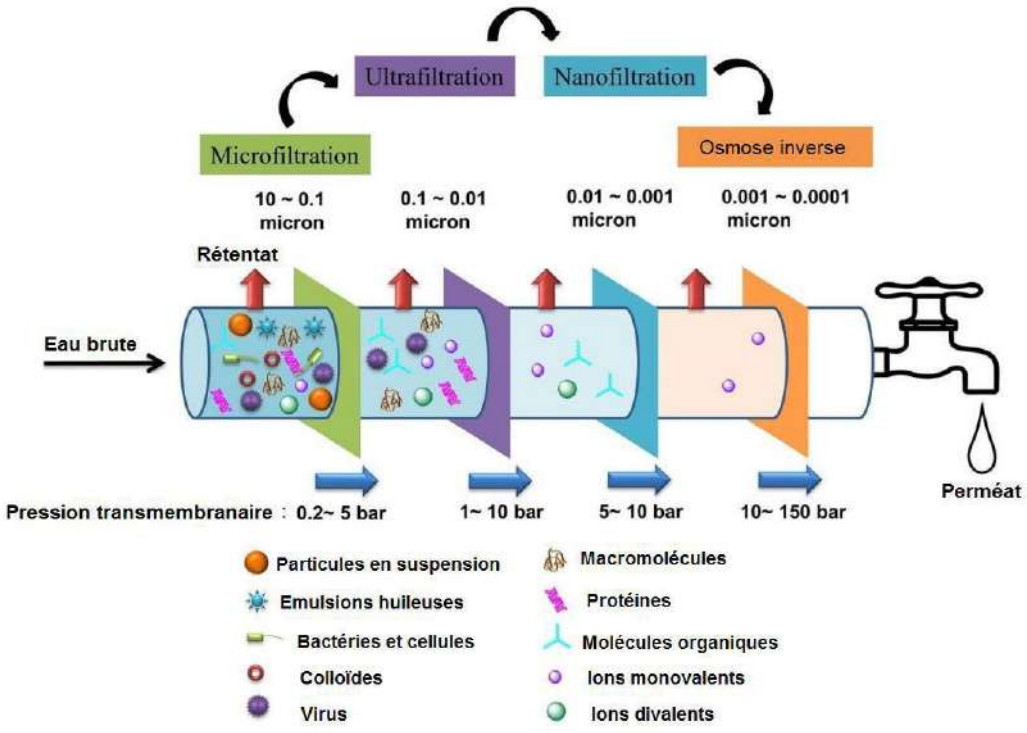


Figure I.3 Les techniques membranaires les plus utilisées dans le traitement des eaux [Ammi Said, A. -2019]

I.4. Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon plusieurs critères tels que: la porosité, la géométrie, la morphologie, la nature du matériau et selon le mécanisme de séparation.

I.4.1 Classification selon la porosité

Les principales propriétés dans la séparation membranaire sont la perméabilité et la sélectivité (appelée aussi taux de rétention R ou taux de rejet), qui dépendent beaucoup de la porosité des matériaux composant la membrane ;

La présence de porosité dans un matériau peut avoir plusieurs origines possibles. Il existe différentes voies de synthèse permettant l'élaboration d'un réseau poreux au sein d'un matériau. Selon les recommandations de l'IUPAC pour la caractérisation des solides poreux, les matériaux poreux présentent des cavités et/ou des canaux, appelés pores.

La **porosité** est définie comme étant la fraction fp du volume total du matériau constitué par les pores et détectée par la méthode utilisée [Cheraitia, A. -2015]

$$\mathrm{fp} = \mathrm{Vp} / \mathrm{V} \qquad (\mathrm{I.1})$$

avec

Vp : le volume de pores

V : le volume total du matériau.

La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

I.4.1.1. Membranes poreuses

La structure et la fonction d'une membrane poreuse est très similaire à celle d'un filtre classique (diamètre de pore supérieur au micron). Elle a une structure rigide avec un grand nombre de pores interconnectés distribués aléatoirement et de petite taille (0,01 à 1 micron).

Les peaux ou couches actives sélectives des membranes ont trois types de pores (figure IV.1). Seuls les pores traversants (C) contribuent au flux transmembranaire et donc à la production de perméat.

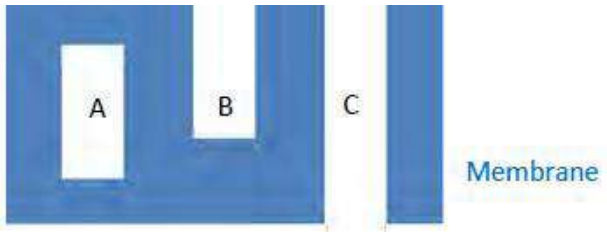


Figure I.4. Représentation schématique des trois types de pores d'une membrane : A : pore clos ; B : pore non débouchant ; C : pore traversant. [Savart,T.- 2013]

Les matériaux poreux peuvent être classés suivant la taille de leurs pores, qui est représentée par la distance entre deux cloisons opposées d'un pore. L'IUPAC recommande cette classification, vu que les formes de pores sont irrégulières et nombreuses, entraînant une large gamme de définitions de la taille des pores (Tableau I.4)

Tableau I.4 Classification des matériaux poreux selon leur taille d'après l'IUPAC. [Cheraitia, A. -2015]

<table>
<tr><td rowspan="3">Taille des pores</td><td colspan="2">Microporosité</td><td>Mésoporosité</td><td>Macroporosité</td></tr>
<tr><td colspan="2">< 2 nm</td><td rowspan="2">2 à 50 nm</td><td rowspan="2">> 50 nm</td></tr>
<tr><td>Ultra-micropore
< 0,7 nm</td><td>Super-micropore
> 0,7 nm</td></tr>
</table>

L'effet tamis régit le passage des particules. Le solvant n'entraîne avec lui que les espèces dont la taille est plus petite que celle des pores de la membrane. Ce type de membrane est surtout utilisé en MF, UF, NF. La figure 5 représente différentes images prises au MEB de différentes structures de membranes.

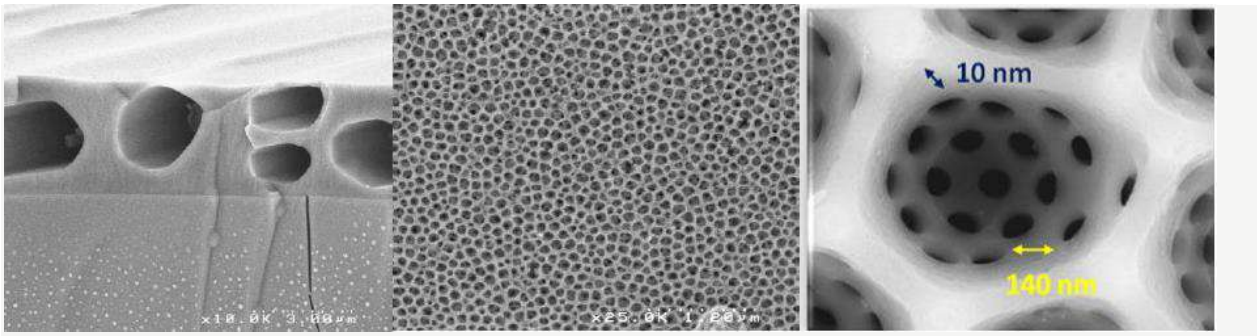


Figure I.5 Structure de membranes : macroporeuse, mésoporeuse et à porosité hiérarchique (MEB*)* [Cheratia, A. -2015-]

I.4.1.2. Membranes denses

On appelle membranes denses des membranes qui n'ont plus aucune porosité libre. La membrane dite dense consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'un gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique. Une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère.

Dans une membrane dense, lorsque les pores se réduisent aux espaces libres situés entre les chaînes de polymères, leur taille est voisine de celles des molécules organiques simples ou des ions hydratés. L'effet tamis devient donc négligeable. [Ahoule, D.G.M.-2016]

Ce type de membrane est surtout utilisé en perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse, (OI) comme le montre la figure (1.6).

Il est utile de noter que la notion de pores dans le domaine de l'OI est difficile à définir (< 1 nm), ce qui explique pourquoi certains auteurs ne s'entendent pas sur sa classification dans les membranes poreuses [Ammi, Y.-2019] et considèrent plutôt ces membranes comme non poreuses [Harrelkas, F.-2008].

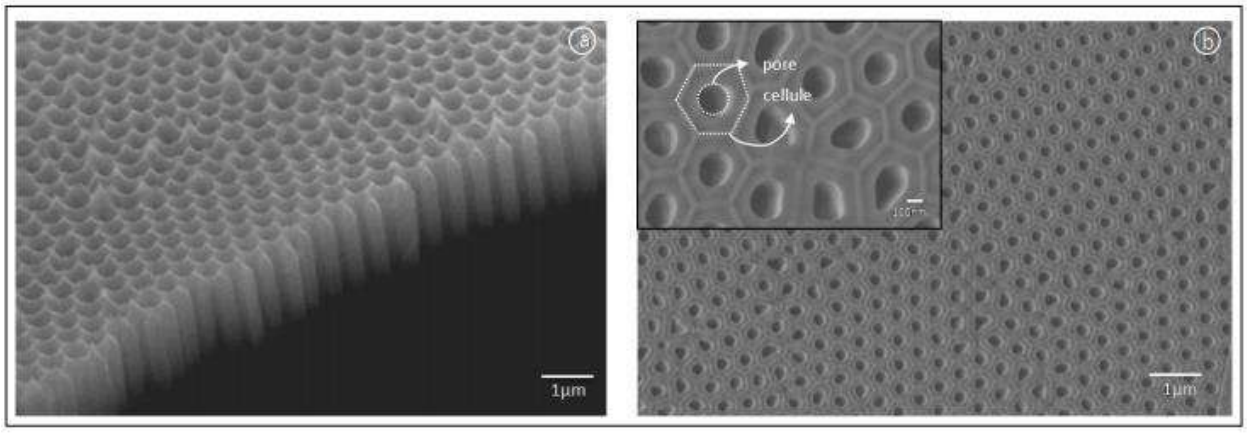


Figure I.6 Images MEB d'une membrane d'alumine poreuse polydomaine (195V,H3PO4) a)- vue de profil b)- vue de dessus, en insert : mise en évidence de la cellule et du pore.

I.4.1.3. Membranes échangeuses d'ions

Ces membranes sont considérées comme étant un type spécial de membranes, non poreuses, consistant dans des gels denses, ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Les groupements fixés ionisés ou ionisables, de ces sites chargés, permettent à la membrane de distinguer les petites substances ioniques qui voudraient la traverser sous l'action d'une force motrice.

Les membranes échangeuses d'ions sont généralement utilisées dans les techniques de dialyse ionique, d'électrodialyse, depiézodialyse, [Ahoule, D.G.M.-2016]

I.4.2. Classification selon la géométrie des membranes

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, Les modules sont des unités complètes comprenant les

membranes, les tubes de pression, une entrée de l'alimentation et deux sorties pour le perméat et le concentrat.

La mise en œuvre de ces modules doit répondre à un certain nombre de critères d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien).

Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations, le choix d'un module se faisant sur la base de : [Metaiche,A.- 2014]

- Le régime d'écoulement permettant de minimiser les phénomènes de polarisation de la concentration en régime laminaire et turbulent.
- La compacité (exprimée par le rapport de la surface filtrante au volume du module).
- La facilité de démontage et de remplacement (en cas de nécessité).
- La facilité de nettoyage.
- L'adaptation au produit à traiter (nécessité du prétraitement).

I.4.2.1. Les modules plans

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes planes sous forme de feuilles, montées en parallèle, de part et d'autre de cadres rigides, empilés. Leur arrangement et leur séparation par des espaceurs, permet une circulation du perméat. Ce type de module présente un faible volume et une bonne accessibilité des membranes. Les surfaces de filtration occupé par le module.vont de 100 à 400 m^2 / m^3 .

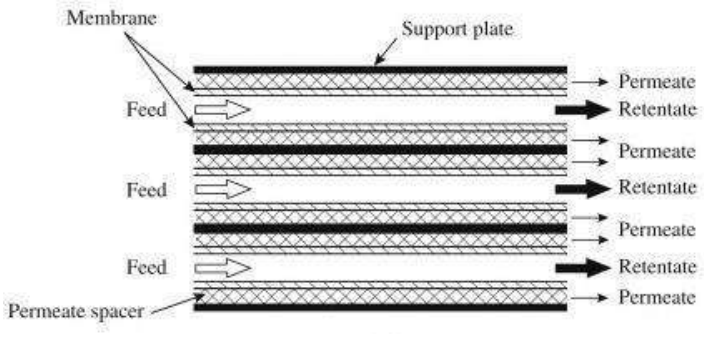


Figure I.7 Systèmes modulaires plans [Doran, P. -2013]

I.4.2.2. Les modules spiralés

Ils constituent l'essentiel du marché de membranes actuelles. Les feuilles de membranes planes y sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat (figure I.8.). D'une compacité élevée (300 à 1000 m2/m3), ces modules offrent moins de pertes de charge que le module plan. Ils sont par contre très sensibles au phénomène de colmatage. [Bekhti, S. -2016]

Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement. Ce type de modules est utilisé uniquement en NF et OI.

Ce type de modules est typiquement choisie dans l'industrie agro-alimentaire pour le traitement des fluides clarifiés tels que les produits laitiers.

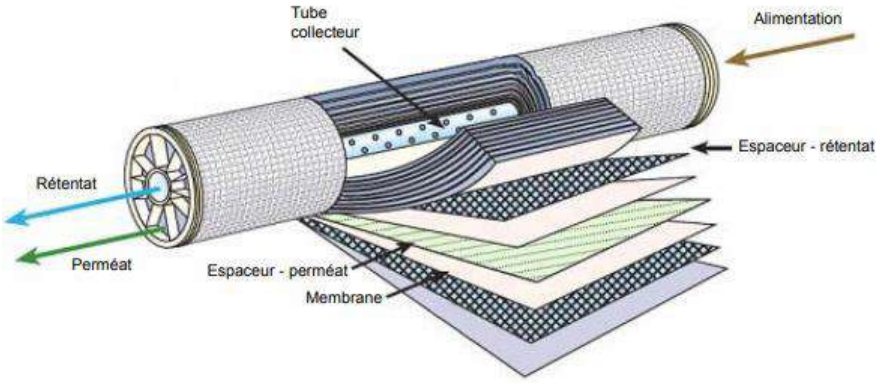


Figure I.8 Module spiralé [Bouchaux, A. -2004]

I.4.2.3. Les modules tubulaires

Ils comportent une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm (figure I.9.). Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un porte tube en PCV ou en acier inoxydable, soit en série, soit en parallèle, proposant ainsi des compacités dépassant rarement 300 m^2/m^3.

L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. L'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent.

Ils sont particulièrement bien adaptés au traitement des fluides chargés très visqueux et/ou colmatants [Fane,A.G.et al.- 2000]. En effet, ils supportent très bien les solides et/ou les fibres en suspension, même présents en grande quantité

Un des inconvénients de ces membranes est un prix par module élevé et leur faible compacité (entre 10 et 300 m2/m3) [Bekhti, S. -2016]

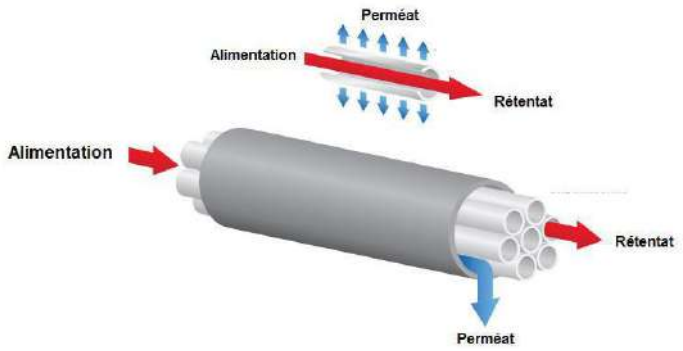


Figure I.9 Système membranaire tubulaire. [Ammi Said, A-2019.]

I.4.2.4. Les modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres assemblées en parallèle, dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à 1000 m^2/m^3, figure(I.10). Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute.

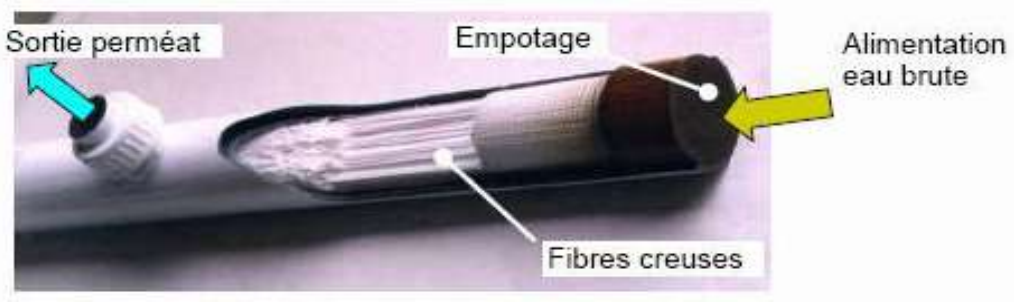
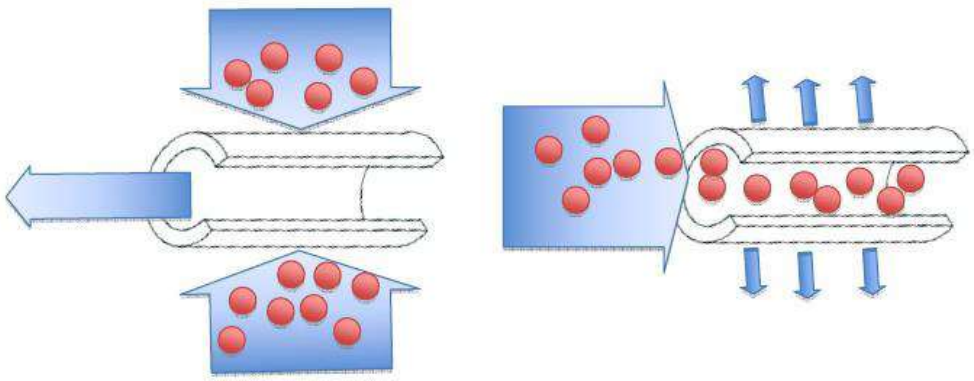


Figure I.10 Module à fibre creuse

Un module industriel peut-être constitué de dizaines de milliers de fibres. Ces modules, présentent l'avantage d'avoir une durée d'utilisation plus importante, une fibre dégradée ou cassée pouvant être isolée du reste du module de filtration qui continuera de fonctionner. Les fibres creuses supportent des rétrolavages. Pour une seule fibre creuse, les 2 modes de circulation sont representes sur la figure (I.11) :



Filtration en mode externe /interne Filtration en mode interne /externe

Figure I.11.Schématisation des modes de filtration d'une fibre creuse [Günther, J. -2009]

Les principaux avantages et inconvénients des différents types de modules, sont résumés dans le tableau (I.5)

Tableau I.5 Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [Chabane, M. -2015]

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

I.4.3. Classification selon la morphologie

La structure des matériaux permet de distinguer trois types de membranes : [Cheraitia, A. -2015] ; Ammi Said, A.-2019]

- Les membranes isotropes,
- Les membranes anisotropes,
- Les membranes liquides.

Dans le domaine de l'eau potable, pour des raisons pratiques et économiques, les matériaux employés sont essentiellement des polymères.

I.4.3.1. Les membranes symétriques ou isotropes

Elles sont composées d'un même matériau et ont des propriétés structurelles constantes sur toute leur épaisseur. Elles possèdent des pores réguliers et cylindriques. Ces membranes ne sont presque plus utilisées de nos jours à cause de leur faible perméabilité. Elles peuvent être denses (absence de pores) ou poreuses, généralement micro poreuses. figure (I.12) [Guiga, W.-2019] et Figure (I.13) [Cheraitia, .A. -2019].

Membrane isotropique microporeuse Membrane dense non poreuse

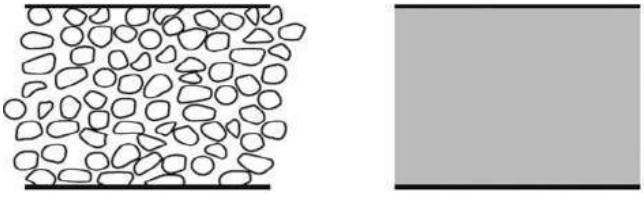


Figure I.12 Membranes isotropes [Guiga, W.-2019]



Figure I.13 Photographie à MEB d'une membrane symétrique poreuse (isotrope) [Cheraitia, A.-2019]

I.4.3.2. Les membranes asymétriques ou anisotropes

Les techniques de séparation membranaires ont connu un grand essor avec le développement des membranes asymétriques par Loeb et Sourirajan. L'avantage majeur de ces membranes est qu'elles permettent d'avoir des flux très élevés grâce à l'épaisseur réduite de le couche dense active.

De plus, le support qui constitue près de 90% de l'épaisseur de la membrane, qu'il soit du même matériau, que la couche dense, ou d'un matériau différent [Ben Soltane, H. -2014], est composé d'un polymère qui lui confère une résistance mécanique à la pression et une souplesse à la membrane.(figure I.14).



Figure I.14 Membrane anisotrope [Reiller, P.E.-1993]

Leur structure composite varie de la surface de la membrane vers l'intérieur, tel que l'illustre la figure(I.15) [Guiga, W. -2019] :

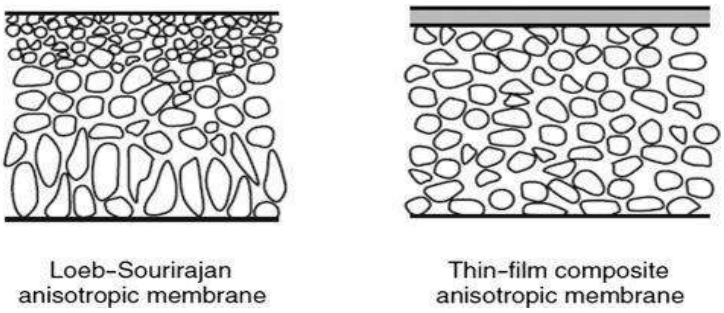


Figure I.15 Structure de membrane anisotrope [Guiga, W. -2019]

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique, car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées. Une membrane asymétrique est en général constituée :

- D'une couche support macroporeuse, qui n'a pas d'influence sur la perméabilité et la sélectivité mais qui est responsable de la résistance mécanique des membranes.

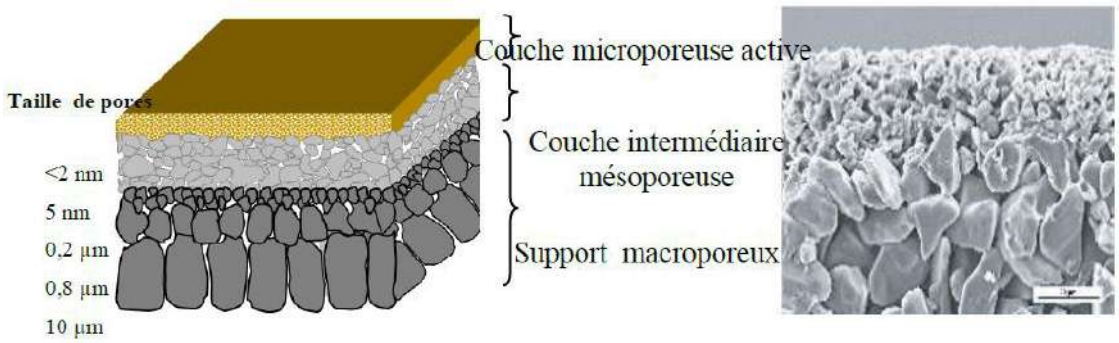


Figure I.16 Structure et photo MEB d'une membrane céramique asymétrique [Cheraitia, A.-2019]

- D'une couche active (régissant les propriétés de rétention entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression.

Les membranes anisotropes sont de 2 types, homogènes ou composites. : dans les premières, les deux couches y sont fabriquées à partir du même matériau. Les secondes sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes, en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. (Figure I.17 [Cheraitia, A.-2019]

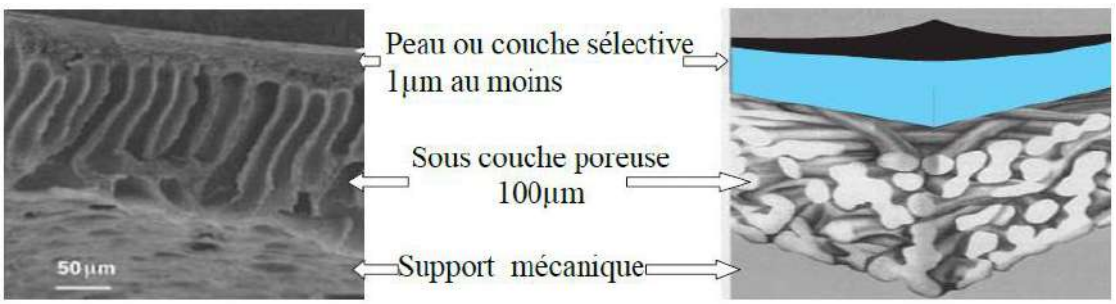


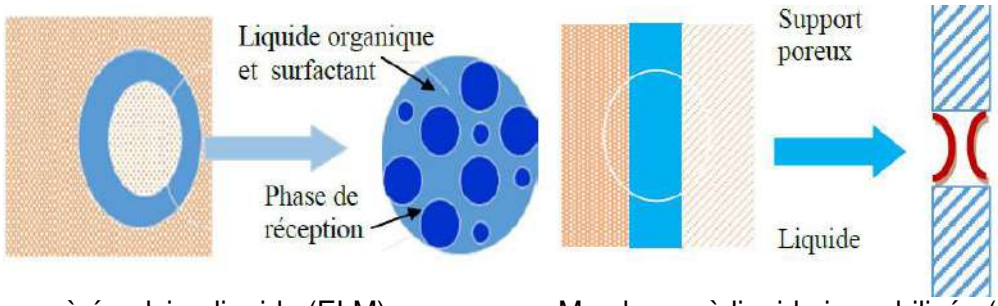
Figure I.17 Photographie MEB et structure d'une membrane composite [Cheraitia, A.-2019]

I.4.3.3. Les membranes liquides

Une membrane liquide est constituée d'un matériau non rigide qui sépare deux milieux. La séparation par membrane liquide est une technique récente fondée sur le principe de l'extraction par solvant mais présentant l'originalité de mettre en œuvre simultanément les opérations d'extraction et de deséxtraction.

La membrane est un liquide immiscible qui constitue un pont entre deux autres liquides (phase d'alimentation et phase réceptrice).Le transfert sélectif des ions et des molécules à travers la membrane s'effectue par perméation, dissolution, diffusion et par des phénomènes de transport actif et passif et une agitation suffisante , permet d'accélérer à volonté le processus diffusionnel.[Boukaous, N. -2014]

Il y a deux types de membranes liquides : Membrane à émulsion liquide (ELM) et membrane à liquide immobilisée (ILM). **(**Figure I.18) [Cheraitia, A. -2019]



Membrane à émulsion liquide (ELM) Membrane à liquide immobilisée (ILM)

Figure I.18 Structure des membranes liquides [Cheraitia, A. -2019]

I.4.4. Classification selon la nature chimique

Les matériaux membranaires sont sélectionnés dans le but d'obtenir une membrane fine, résistante, sélective et perméable. Ils doivent, donc, posséder de bonnes résistances chimiques, thermiques et mécaniques.

En termes de matériaux de fabrication, les membranes peuvent être en polymériques (organiques), en céramique (minérales) ou hybrides organiques-inorganiques.

I.4.4.1. Membranes organiques

Les membranes organiques sont généralement constituées à partir de polymères, dont l'acétate de cellulose (CA), le polyamide (PA), le polysulfone (PS), le polyéthersulfone (PES), le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le polypropylène (PP), etc.

Les membranes polymériques sont relativement moins chères que les membranes inorganiques, faciles à fabriquer et sont disponibles dans des tailles de pores différentes.

Dans le tableau suivant (Tableau I.6) sont représentés certains des avantages et des inconvénients, de différents matériaux organiques, composant les membranes de filtration.

Tableau I.6 Avantages et inconvénients des membranes organiques suivant leur composition [Cheraitia, A-2015]

Type de matériau	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée, sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée Adsorption des protéines faible Colmatage mpindre.	Sensible à la température et au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux micro-organismes
Type polyamide	Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique	Grande sensibilité au chlore Faible perméabilité Phénomène d'adsorption
Type polysulfone	Bonne stabilité thermique et au pH Résistance au chlore	Sensible au compactage Adsorption
Matériaux acryliques	Bonne stabilité thermique et chimique Stockage à sec possible	Faible Résistance mécanique Pores de diamètre assez élevés
Matériaux fluorés	Bonne stabilité thermique et chimique	Faible perméabilité Microfiltration uniquement
Membranes composites	Bonnes perméabilité et sélectivité Stabilité de pH de 2 à 11 Bonne stabilité thermique	Faible hydrophilie Colmatantes par adsorption

I.4.4.2. Membranes minérales ou inorganiques

Ces nouvelles membranes ont permis de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimiques. Elles sont composées de corps entièrement minéraux tels que les matières céramiques (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane, le métal fritté et le verre). [Metaiche, M.-2014]. Bien souvent, il s'agit de membranes composites où le matériau composant le support est différent de la couche active.

Le tableau (I.7) résume les avantages et inconvénients des membranes minérales.

Tableau I.7 Avantages et inconvénients des membranes minérales [Cheraitia, A-2015]

Avantages	Inconvénients
Grande résistance thermique (>1000°C) Grande résistance mécanique (10<P<100 bar) Grande résistance chimique (tout pH, solvants organiques, fluides agressifs) Longue durée de vie.	Uniquement sous formes plane/tubulaire (rigidité) Faible taille de pores non disponible Il existe seulement des membranes de MF et UF (pas de UF et OI) Fragiles et facilement cassantes Coût jusqu'à 100 fois supérieur.

I.4.4.3. Membranes hybrides ou composites

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable.

I.5. Modes de fonctionnement

Les installations de filtration, dans les procédés baro-membranaires, peuvent fonctionner selon deux modes, en fonction de la direction de circulation du fluide par rapport à la membrane : le mode frontal (dead end) ou le mode tangentiel (cross flow).

Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration. De plus et selon le type de technologie utilisée, le système de filtration peut fonctionner, soit à flux constant, soit à pression constante.

I.5.1. La filtration en mode frontal

Elle s'opère par une circulation de la solution perpendiculairement à la membrane. Cette technique engendre la formation d'un dépôt qui augmente avec le temps, c'est à dire, avec le volume filtré. Il s'agit d'une opération discontinue utilisée dans de nombreux domaines des industries agro-alimentaires pour récupérer soit les particules qui se déposent sur la surface filtrante soit le solvant qui traverse le support filtrant [Pontalier, P.Y.-1996]

Avec cette technologie, tous les solutés retenus s'accumulent à la surface de la membrane, ce qui entraîne une chute du flux de perméation occasionnée par le colmatage de la membrane. Le dépôt formé (*ou gâteau*) par les solutés retenus, constitue une barrière au transfert. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire [Espinasse, B. -2003] ,[Collet, G. -2013].

La figure (I.19).[Bikai, J. -2015-] montre que l'épaisseur du gâteau croît continuellement rendant impossible la continuité de la filtration.

La filtration en mode frontal est la technologie la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse, mais elle est par contre la moins adaptée à certains procédés industriels qui utilisent des solutions contenant des solutés colmatants.[Bikai, J-2015]car le dépôt deviendrait tel ,que les flux seront trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné.

Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante. Dans ce dernier domaine, la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes [Espinasse, B. -2003-].

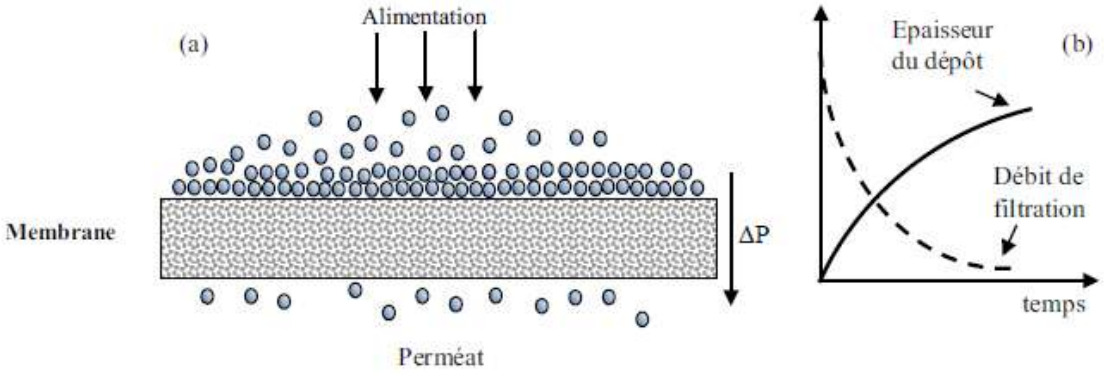


Figure I.19 Filtration en mode frontal [Bikai, J-2015]

Ce mode, principalement utilisé à l'échelle de laboratoire, est également utilisé à l'échelle industrielle, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangentiel. [Harrelkas, F. - 2008]

I.5.2. La filtration en mode tangentiel

Dans le cas d'un écoulement tangentiel, le fluide circule en continu et parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne, imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. L'accumulation de matière est alors limitée et un état stationnaire peut être observé. [Collet, G-2013]

La figure (I.20) [Bikai, J. -2015] représente la circulation de la solution qui se scinde au niveau de la membrane en deux flux de concentrations différentes :

- Un flux qui traverse la membrane, appelé perméat ;
- Un flux qui ne passe pas à travers la membrane, le concentrat ou rétentat. Ce dernier contient les différentes espèces retenues par la membrane.

La figure (I.20) [Bikai, J. -2015], illustre donc le principe de la filtration en mode tangentiel et présente l'allure de l'évolution du débit de perméation et de l'épaisseur du dépôt.

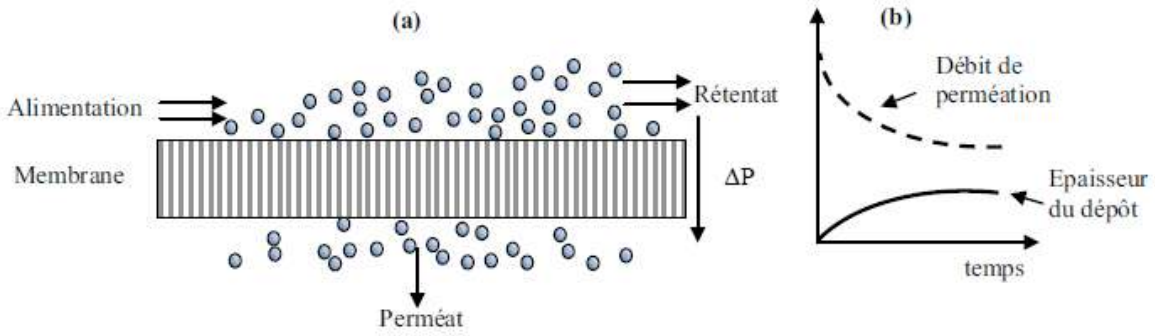


Figure I.20 Filtration en mode tangentiel [Bikai, J-2015]

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel par rapport à l'écoulement frontal est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce dernier accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la surface. Cela accélère aussi le transport des solutés qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane vers le cœur de l'écoulement [Bekhti, S. -2006], les phénomènes de colmatage étant ainsi réduits.

Il est à remarquer que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro. [Harrelkas, F. -2008]

I.5.3. La filtration à flux constant ou pression constante.

Lorsque la séparation est réalisée à flux constant, les conditions d'écoulement dans la membrane sont conservées, en revanche, la différence de pression croit lorsque le colmatage lié à l'accumulation de matière s'intensifie.

Si la filtration est opérée à pression transmembranaire constante, ce qui peut être énergétiquement avantageux sur de longues durées, le colmatage réduit irrémédiablement la valeur du flux de perméat [Ben Hassan, I. -2014].

Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au-dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure I.21). L'opération fonctionne alors à pression constante. Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant (figure I.21)

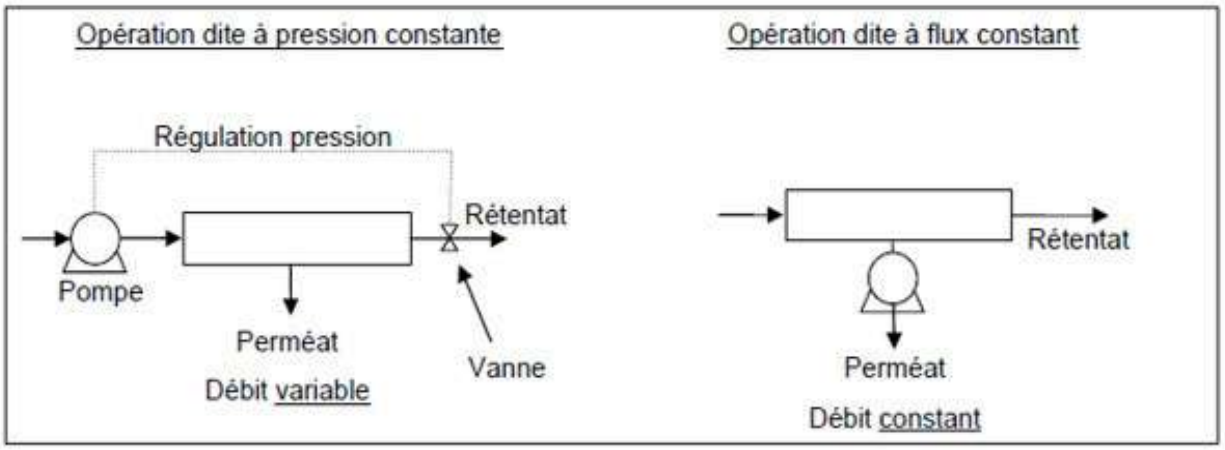


Figure I.21 Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant [Espinasse,B-2003]

I.6. Grandeurs caractéristiques des membranes

Les grandeurs qui déterminant les caractéristiques des membranes sont présentées dans les paragraphes qui suivent :

I.6.1. La perméabilité

Comprendre les mécanismes de transport de matière à travers une membrane, représente une étape importante en filtration membranaire. Pour le développement industriel, les propriétés hydrauliques d'une membrane sont un élément déterminant. Ces dernières sont souvent décrites macroscopiquement à travers la perméabilité hydraulique, telle qu'indiquée par les fabricants de membranes.

La perméabilité est un critère important des performances d'une membrane car elle définit sa productivité. La perméabilité hydraulique (Lp) d'une membrane représente le volume de solvant passant à travers les pores de cette membrane par unité de surface. C'est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure.

La **loi** de **Hagen-Poiseuille** ou de **Darcy** est un modèle simple permettant d'estimer la perméabilité en fonction du rayon, de la longueur et du nombre de pores d'une membrane. Les pores sont définis comme des tubes cylindriques indépendants ayant tous le même rayon et la même longueur sur toute l'épaisseur de la membrane, comme représenté en figure (I.22).

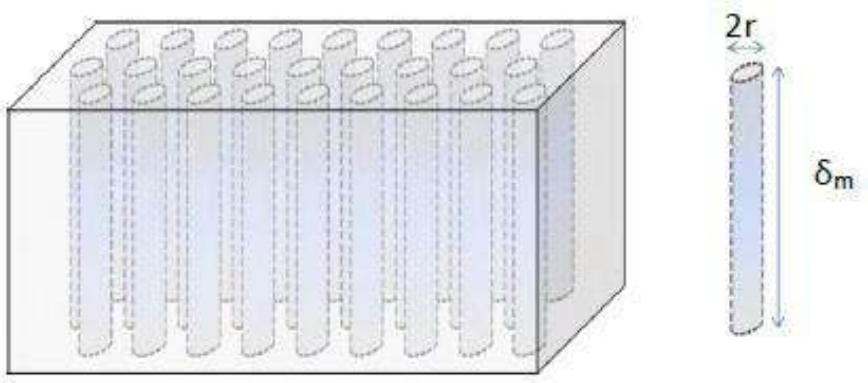


Figure I.22. Schéma représentatif d'une membrane selon le modèle des pores cylindriques [Savart,T -2013]

La loi de Hagen-Poiseuille s'écrit alors :

$$Lp = \frac{\epsilon r^2}{8\mu\delta_m} = \frac{nr^4}{8\mu\delta_m} \quad (I.2)$$

Avec

Lp : perméabilité de la membrane (m/Pa.s)

ϵ : porosité de la membrane

r : rayon des pores (m)

δm :l'épaisseur de la membrane (m)

μ :la viscosité du liquide filtré (Pa.s)

n : la densité surfacique de pores (m^{-2})

Elle peut également s'écrire sous la forme suivante : [Espinasse,B -2003]

$$Lp = \frac{n_p.\pi.r^4{}_p}{8.\mu.e_m.\tau_m} \quad (I.3)$$

Avec

n_p le nombre de pores par unité de surface de membrane

r_p :le rayon de pore,

μ la viscosité dynamique.

e_m, : l'épaisseur de la membrane

τ_m tortuosité moyenne des pores de la membrane.

De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m)

$$Lp = J_P / \Delta P_m \quad (I.4)$$

Lp : perméabilité hydraulique de la membrane (L / h m^2 bar) ou (m / Pa s)

ΔP_m:pression transmembranaire effective (bar) ou (Pa).

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_P en fonction de ΔP_m, avec : :

$$Jp = Q_P / S \quad (I.5)$$

Jp : flux de perméation (L / h m^2) ou (m / s)

Q_P : débit volumétrique du perméat (m^3/s)

S : surface effective de la membrane (m^2)

$$\Delta P_m = \frac{P_A + P_R}{2} - P_P \quad (I.6)$$

P_A :pression alimentation (bar) ou (Pa)

P_R :pression du rétentat, (bar) ou (Pa)

P_P : pression du perméat (bar) ou (Pa)

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation(I.3), dans l'équation(I.2), on obtient :

$$Lp = Q_P / S \, \Delta P_m \quad (I.7)$$

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane [Mesli, C. -2010].

Plusieurs causes peuvent expliquer, la diminution de la perméabilité hydraulique d'une membrane durant son utilisation en filtration de solutions, notamment le colmatage ou la formation d'un biofilm à la surface.

En général, la perméabilité hydraulique des membranes dépend de la nature de la couche active, de sa géométrie ainsi que la structure du matériau. [Bikai,J -2016]

Il faut noter que la perméabilité d'une membrane augmente avec la température de l'eau, ce qui permet de considérer qu'elle est inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau. La perméabilité d'une membrane à 20°C, notée $Lp_{20°C}$, s'approxime à partir de la perméabilité mesurée à une température T (en °C), notée $Lp_{T°C}$, par l'équation (I.8) .[Savart,T -2013-]

$$Lp_{20°C} = Lp_{T°C} [\, 1 - 0.03 \, (T - 20 \,)] \quad (I.8)$$

La perméabilité augmente aussi avec la rugosité des surfaces membranaires et ne dépend que de la solubilité de l'eau dans la membrane. [Bekhti,S. -2006]

I.6.2. Le flux de perméation

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire. Il correspond au débit volumique par unité de surface de la membrane au cours de la filtration.

I.6.2.1. Filtration du solvant pur

En l'absence de solutés, la variation du flux de perméation volumique J_P , du solvant pur, peut être déterminée par la loi de Poiseuille ou de Darcy. La membrane est assimilée, soit à un bloc solide percé d'une multitude de pores cylindriques uniformément répartis, soit à un empilement de sphères [Reiller,P.E -1993]. Le débit de perméat s'exprime par la relation :

$$J_P = (Lp / \mu_s) \Delta P_m \qquad (I.9)$$

ΔP_m: pression transmembranaire effective (bar) ou (Pa)

Lp : perméabilité de la membrane

μ_s : viscosité dynamique de la solution à filtrer (Pa.s),

L'équation (I.9) peut s'exprimer en fonction de la résistance hydraulique de la membrane, en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier des phénomènes de colmatage. La résistance hydraulique R_m est définie comme l'inverse de la perméabilité hydraulique

$$R_m = 1 / Lp \qquad (I.10)$$

R_m : résistance hydraulique (m^{-1})

I.6.2.2. Filtration en présence d'un soluté

Le flux de soluté à travers la membrane dépend essentiellement de la taille des molécules par rapport à la distribution en diamètre des pores et des interactions physicochimiques à l'interface solution-membrane.

Lorsqu'un soluté, retenu par la membrane, est présent en solution, le flux de perméation observé à la même pression est plus faible. Il ne varie alors plus de façon linéaire avec la pression transmembranaire.

La différence de concentration de part et d'autre de la membrane, plus précisément de part et d'autre de la couche active [Bikai,J -2016] provoque une différence de pression osmotique $\Delta\pi$, qui s'oppose à la pression transmembranaire appliquée ΔP_m.

La pression osmotique est donc une explication du phénomène de limitation du flux de perméat [Reiller, -1993-]. La loi de Darcy devient alors [Bouchoux,A -2004] :

$$J_P = (Lp / \mu_s) (\Delta P_m - \Delta\pi) \qquad (I.11)$$

$$J_P = (1 / \mu_s R_m) (\Delta P_m - \Delta\pi) \qquad (I.12)$$

La pression osmotique ($\Delta\pi$) correspond à la projection sur l'axe des abscisses, de la différence entre les deux courbes (flux de solvant pur) et (flux de solvant +soluté). (Figure I.23).

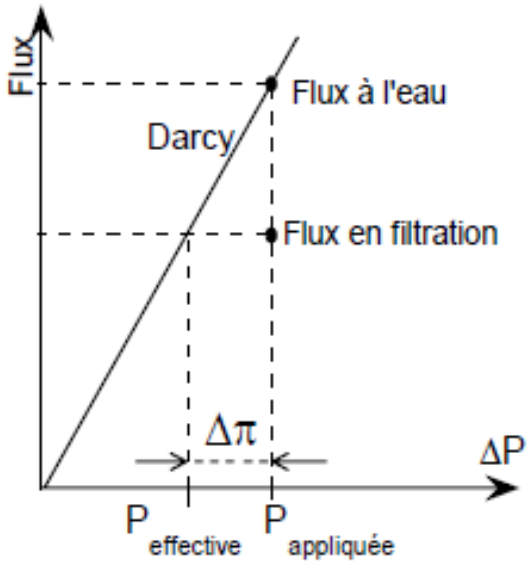


Figure I.23. Effet de la pression osmotique [Espinasse, -2008-]

Cette pression osmotique Δπ, s'exprime en fonction des pressions osmotiques π_m et πp.

π_m :pression osmotique côté rétentat (à la surface de la membrane)

πp :pression osmotique côté perméat.

La loi de Van't Hoff ou loi de la pression osmotique, est une loi relative au phénomène de l'osmose. Elle fut énoncée en 1886 et permet d'exprimer la différence de pression osmotique (Δπ) pour des solutions diluées contenant n solutés chargés : [Bikai,J. -2016]

$$\pi_m = C_m\, RT \qquad (I.13)$$

$$\pi p = C_p\, RT \qquad (I.14)$$

$$\Delta\pi = \pi_m - \pi p \qquad (I.15)$$

$$\Delta\pi = (C_m - C_p)\, R\, T \qquad (I.16)$$

R : constante universelle des gaz parfaits (J / K·mol) ;

T : la température (K).

La courbe du flux vs ΔP , peut se découper en trois zones distinctes.[Bessiére, -2005]

- Zone I : Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité (zone I) entre flux de perméation J et pression transmembranaire Ptm .
- Zone II : Dans le cas de solutions contenant un soluté retenu par la membrane, s'ajoute une résistance au transfert via une différence de pression osmotique Δπ, opposée au gradient de pression Ptm, induite par la différence de concentration de part et d'autre de la membrane. La deuxième zone est celle observée dans des conditions usuelles de filtration.

La loi de Darcy modifiée permet alors de décrire l'écoulement Le flux est alors considéré comme variant de façon linéaire avec ΔP. Dans ce cas, le flux de perméation n'évolue plus de façon linéaire avec la pression transmembranaire

- Zone III : Enfin, dans la dernière zone, à la contribution de la couche polarisée s'ajoute l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane qui limite alors l'augmentation du flux avec la pression.

Comme pour la perméabilité de la membrane, il faut tenir compte de la variation de la viscosité de l'eau avec la température, qui influe sur le flux de perméat mesuré Jp. Il varie d'environ 3% par degré, pour des températures variant de 10 à 50°C. [Savart,T. -2013]
La relation de correction, basée sur le fait qu'un débit est toujours inversement proportionnel à la viscosité, s'écrit : [Bacchin,P. -2005]

$$J_{20} = J_t \frac{\mu_t}{\mu_{20}} = \frac{J_t}{e^{6.435 - \frac{1885}{T}}} \qquad (I.17)$$

Le colmatage de la membrane est une autre cause de la limitation du flux de perméat. Ce phénomène, provient, en particulier, de l'adsorption en profondeur, des macromolécules dans les pores de la membrane.

Le colmatage a donc pour effet d'augmenter la résistance hydraulique de la membrane. On peut, d'une manière descriptive, exprimer le flux de perméat par [Reiller, P.E.-1993]

$$Jp = \Delta P_m \ / \ \mu_s \ (R_m + R_c + R_{PC}) \qquad (I.18)$$

Où

Jp : flux de perméation (L / h m^2) ou (m / s)

ΔP_m: pression transmembranaire effective (bar) ou (Pa)

μ_s : viscosité dynamique de la solution à filtrer (Pa.s),

R_m : résistance hydraulique (m^{-1})

Rc : résistance de colmatage (m^{-1})

R_{PC} :résistance due à la polarisation de concentration

I.6.3. Sélectivité d'une membrane- et/ou taux de rétention

Une membrane retient des solutés selon :

- Leur taille : c'est l'effet stérique qui résulte de la structure « tamis » du matériau
- Leur charge : une membrane peut être chargée générant ainsi des interactions électrostatiques avec des composés chargés

- Leur hydratation : dans le cas de petit soluté le cortège d'eau d'hydratation qui l'entoure peut participer à la rétention [Bacchin,P. -2008]

La rétention d'un soluté dépend principalement de son volume hydrodynamique, généralement assimilé à sa masse molaire, et de la taille des pores de la membrane [Bodin,A.-2016]. Cependant, la rétention d'un soluté, peut-être modifiée par les conditions opératoires, les phénomènes de polarisation et de colmatage.

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention R ou par un facteur de sélectivité [Pontié,M. et al.- 2001].

La distribution de taille des pores, la composition des suspensions filtrées et le colmatage sont les principaux paramètres qui affectent la sélectivité des membranes.

Le taux de rétention, est également appelé taux de rejet. C'est une grandeur adimensionnelle qui représente le pourcentage de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir. Il s'agit donc d'une une mesure quantitative des propriétés de tamisage moléculaire de la membrane.

R est compris entre 0 et 1. Il y a deux valeurs particulières du R :

- R =0% ou R =0, signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- R =100% ou R = 1, signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

On distingue deux taux de rétention : les taux de rétention intrinsèque et observé.

I.6.3.1. Taux de rétention intrinsèque

Le taux de rétention intrinsèque, d'un soluté i en solution, appelé aussi rétention réelle, est une grandeur qui permet d'évaluer la sélectivité effective ou réelle de la couche active d'une membrane vis-à-vis du soluté concerné. C'est-à-dire qu'il est fonction uniquement des propriétés de la couche active de la membrane. [Bikai,J -2016]

Une membrane donnée va retenir des solutés selon sa structure, mais également selon les propriétés des solutés. Taille (encombrement stérique), charge (interactions électrostatiques avec des membranes pouvant être chargées) et couche de solvatation (influence fonction de la taille des solutés et de la nature du solvant) sont les principaux facteurs influents

Il est indépendant du phénomène de polarisation de concentration et caractérise ainsi les performances réelles de la membrane. Sa valeur est donc déterminée par l'expression suivante :

$$R_{int} = 1 - C_P / C_m \quad \text{(I.19)}$$

: concentration du soluté dans le perméat (mol /L)

: concentration du soluté à la surface de la membrane (mol /L)

Le problème de la rétention intrinsèque, est qu'elle n'est pas directement mesurable expérimentalement, car C_m est inaccessible expérimentalement [Nguyen,T.V.N -2018]. Le taux de rétention intrinsèque rend donc compte uniquement du transfert du soluté à travers la membrane.

La sélectivité de certaines membranes (microporeuses, notamment celles d'ultrafiltration et de microfiltration), résulte d'un « effet tamis », c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir. Les molécules ou particules plus petites que les pores ne sont pas retenues, leur taux de rétention étant nul.

À l'effet tamis s'ajoute un effet d'exclusion stérique traduisant l'impossibilité pour une molécule d'approcher la paroi d'un pore de la membrane, à une distance inférieure à son rayon ;

($r_s = d_S / 2$).

Le rayon du soluté r_s peut être défini de différentes manières dans la littérature. On peut utiliser la relation suivante qui donne le diamètre de Stokes d_S (en nm) de l'espèce à retenir en fonction de sa masse molaire M (en g /mol) [Metaiche,M.- 2014].

$$d_S = 0.076\ \mathrm{M}^{0.4}$$

d_S : est donnée par la relation de Stokes – Einstein.

Dans le paragraphe qui suit, nous présentons la relation de Ferry qui rend compte de cet effet.

En effet, dans le cas de membranes poreuses isopores, dont le rayon r_p est connu, et lorsque la rétention est une séparation exclusivement par un effet d'exclusion stérique (tamisage moléculaire), le taux de rétention peut être décrit par la loi dite de Ferry (nommée aussi par « Modèle d'exclusion stérique de Ferry » [Jimenez-Lopez, A. -2009], où λ est le rapport du rayon du soluté sur le rayon d'un pore de la membrane.

λ est le coefficient de partage stérique, appelé aussi coefficient de Ferry [BikaiJ, -2016],[Leitner,L.-2013]

$$\lambda = r_s / r_p \quad \text{(I.20)}$$

$$\text{Si } r_s > r_p : R_{int} = [1 - (1 - \lambda)^2]^2 \quad \text{(I.21)}$$

$$\text{Si } .r_s < r_p : R_{int} = 100\% \quad \text{(I.22)}$$

On peut trouver le coefficient λ, exprimé en fonction des diamètres de la particule et du pore (et non pas des rayons, ce qui ne change rien aux calculs) [Lebleu,N.-2007] ,[Metaiche,M.-2014]

$$\lambda = d_S / d_p \qquad (I.23)$$

L'évolution du taux de rejet en fonction de λ selon cette relation est représentée sur la figure (I.24). .[Bacchin, -2008-]

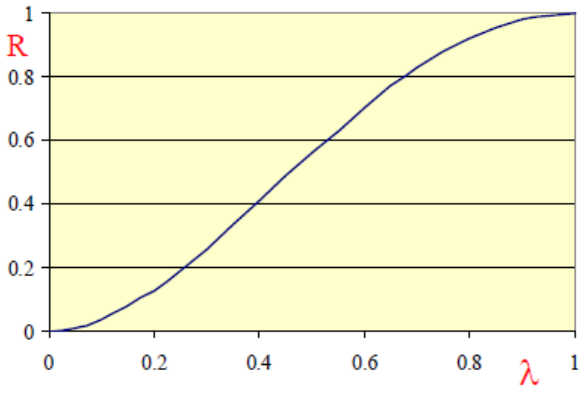


Figure I.24. Evolution du taux de rejet en fonction du ratio rayon de soluté/ rayon du pore.[Bacchin, P -2005]

Le taux de rétention intrinsèque peut aussi s'exprimer en fonction du coefficient d'exclusion stérique Ø. Ce coefficient Ø , correspond au rapport de la section accessible par le soluté sur la section réelle du pore (Ferry 1936). [Metaiche,M -2014]

En considérant le soluté sphérique de rayon (r_s) et le pore cylindrique de rayon (r_p) , le coefficient Ø, traduit le fait que le soluté est exclu d'une région annulaire (adjacente à la paroi), d'épaisseur égale au rayon du soluté (figure 16). [Bikai,J. -2016]

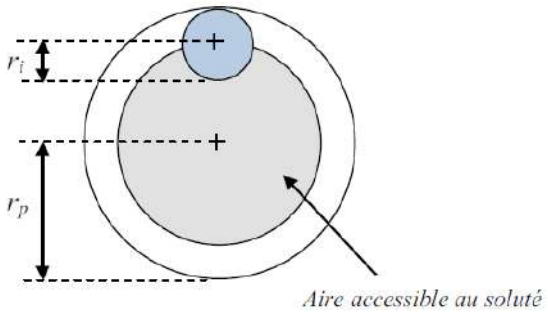


Figure I.25. Représentation de l'aire accessible à un soluté sphérique dans un pore cylindrique [BIKAI,J- 2016]

$$R_{int} = [1- Ø\,]^2 \qquad (I.24)$$

$$\text{Avec } Ø = (1-\lambda)^2 = [1-(r_s / r_p)]^2 \qquad (I.25)$$

Notons que cette relation ne tient pas compte des éventuels défauts ni de la distribution de la taille des pores des membranes lorsqu'elles sont de structure poreuse [Leitner,L -2013]

I.6.3.2. Le taux de rétention observée

La membrane possédant une distribution de taille de pore, fait que les conditions opératoires, et plus particulièrement le flux, ont un effet important sur le taux de rejet [Bacchin,P -2008].

Le taux de rétention observé expérimentalement est défini par rapport à la concentration dans le retentat C_R et non la concentration à la membrane, comme dans le taux de rétention intrinsèque.

Le taux de rétention d'un soluté i directement observable expérimentalement est déterminé par la formule suivante :

$$R_{obs} = 1 - C_P / C_R \qquad (I.26)$$

C_P : concentration du soluté dans le perméat (mol.L-1)

C_R: concentration du soluté dans le retentât (mol.L-1)

R_{obs} est une grandeur fonction des conditions hydrodynamiques de la filtration (vitesse de circulation, mode d'écoulement, géométrie de la membrane).

L'avantage de ce taux de rétention est qu'il peut être facilement accessible expérimentalement lors des essais de filtration.

Cependant il ne tient pas compte de l'accumulation possible de molécules au niveau de la surface membranaire. Ce phénomène nommé 'polarisation de concentration', influence significativement le transfert des espèces filtrées au voisinage de la membrane.
Ce taux de rétention rend compte du transfert du soluté à la fois dans la couche de polarisation et dans la membrane.

Il est à noter que cette relation ne tient pas compte des éventuels défauts ni de la distribution de la taille des pores des membranes lorsqu'elles sont de structure poreuse [Leitner,L -2013]. L'évolution du taux de rejet observé avec le flux a été représenté sur la figure(I.26) par [Bacchin, P.-2005]

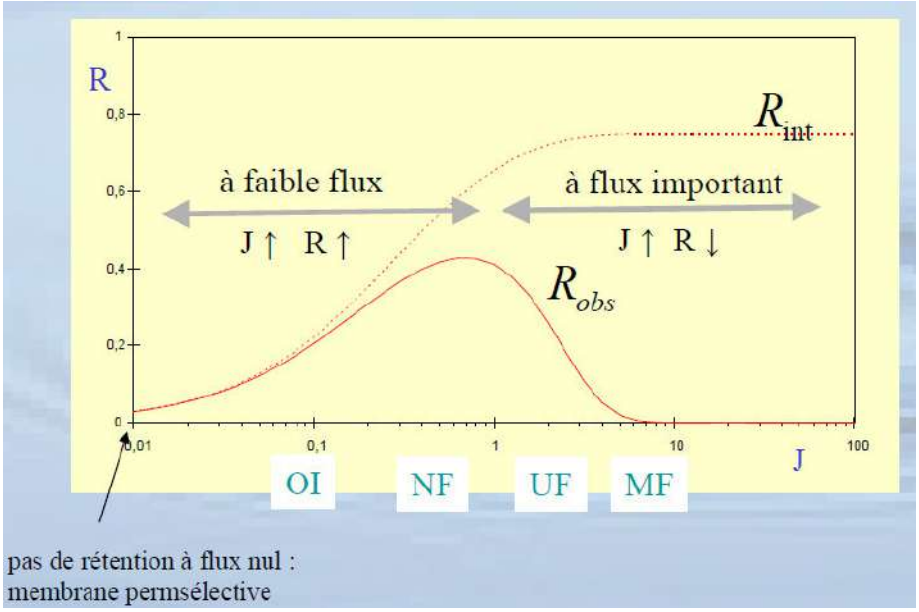


Figure I.26.Evolution du taux de rejet observé avec le flux [Bacchin, P-2005]

Remarque :

Lorsque les taux de rétention sont très élevés, comme c'est le cas lorsque l'on cherche à éliminer les microorganismes lors de la production d'eau potable destinée à la consommation humaine, on utilise plus volontiers l'abattement (Log Reduction Value) défini par : [Lebleu, N.-2007]

$$\mathrm{LRV} = \log\left(C_R / C_P\right) \qquad (I.27)$$

I.6.4. Le seuil de coupure

La répartition des particules ou solutés de part et d'autre de la membrane, est régie par les différents mécanismes de sélectivité mis en jeu au cours de la filtration.

Le SC d'une membrane indique à partir de quelle masse moléculaire les particules sont retenues à plus de 90%, comme le montre la figure (I.27).

Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes [Mesli, C.-2010].

Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da =1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré D'hydratation, le pH le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. Ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique, car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

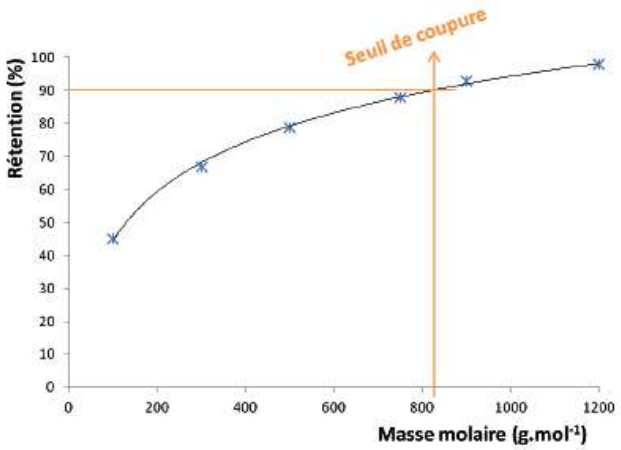


Figure I.27 Exemple de détermination du seuil de coupure membranaire à l'aide de la mesure de rétention d'une série homologue de solutés de différentes masses molaires.[Leitner P.A, -2013]

I.7. Le colmatage des membranes

Les membranes de filtration séparent les différents fluides, des particules qu'ils renferment, qui diffèrent par leur taille et par leur nature chimique (colloïdes, macromolécules et électrolytes).

Les colmatants interagissent physiquement ou chimiquement avec la surface de la membrane et dégradent réversiblement ou irréversiblement les propriétés de transfert des membranes (perméabilité, sélectivité).

L'accumulation de matière et sa rétention au voisinage de la membrane étant très complexe, elle est très difficile à simuler et prédire. [Tamas,A.P -2004].

I.7.1. Définition, origine et conséquences du colmatage

Le colmatage est le processus, qui a pour conséquence une variation des performances de la membrane à savoir, sa perméabilité et sa sélectivité, entrainant donc, une réduction du flux de perméation, au cours du temps. Le colmatage est l'ensemble des phénomènes physiques chimiques et biologiques se produisant à l'interface membrane/solution ou dans le volume poreux, provoquant la modification des propriétés filtrantes d'une membrane[Bekhti,S.-2016]

Limiter le colmatage est actuellement un des axes majeurs de la recherche appliquée en techniques membranaires.

Une distinction supplémentaire a été introduite par de nombreux chercheurs quant à la nature réversible ou irréversible du colmatage.

- Réversible : il est possible par une action mécanique d'éliminer le dépôt de surface (gâteau). Les performances initiales de la membrane peuvent être récupérées soit après simple rétrolavage (à l'eau pure ou perméatée), soit après nettoyage chimique.
- Irréversible : colmatage interne des membranes qu'il n'est pas possible d'éliminer après filtration (adsorption de substances et blocage des pores).

Les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories : les composés minéraux, les composés organiques d'origine naturelle et les composés biologiques.

I.7.2. Différents types de colmatage

I.7.2.1. Colmatage inorganique ou par entartrage (scaling)

L'entartrage est un dépôt de sels minéraux qui a tendance à se former sur les surfaces d'échange.

Les composés inorganiques dissous qui présentent de faibles solubilités dans l'eau, tels que les sels de Ca^{2+}, Mg^{2+}, CO_3^{2-} , de silice ou de Fer, sont les principaux produits engendrant de tels problèmes de colmatage inorganique. [Bekhti, S. -2006]

.

I.7.2.2. Colmatage par dépôt

Le colmatage par dépôt peut être de deux natures différentes qui peuvent coexister :

- Le colmatage particulaire ou colloïdal : des colloïdes peuvent être agglomérés et adhérer à la membrane. Les colloïdes les plus courants sont des argiles de silicate d'aluminium (0,3-1 µm) et des colloïdes de fer. Les microorganismes déposés font aussi partie de ce colmatage.
- Le colmatage par la matière organique : Le mécanisme de colmatage par ces matières dépend de la taille et de la nature chimique des agents colmatants . Un intérêt particulier est porté à la matière organique naturelle, en particulier aux substances humiques constituées de macromolécules.

I.7.2.3. Le bio-colmatage

Toutes les eaux contiennent des microorganismes tels que des bactéries, des algues, des virus, etc. Ces microorganismes vont proliférer et excréter des substances polymériques extracellulaires qui adhérent à la surface de la membrane, provoquant la formation d'un biofilm.

I.7.3. Les mécanismes du colmatage

Des indices de colmatage, ont été développés dans l'objectif d'intégrer les nombreux facteurs, jouant sur le colmatage de suspensions complexes, en un seul paramètre quantitatif. Ils sont basés sur des tests de filtration frontale, à pression constante, réalisés sur de petits volumes. Parmi les indices basiques se distinguent le Silt Density Index (SDI) et le Modified Fouling Index (MFI).

Les mécanismes de colmatage des membranes demeurent complexes, car ils dépendent de différents paramètres, qui sont :

- La structure de la membrane : (composition chimique, dimension des pores, tension et charge de surface, hydrophobicité, rugosité et porosité.
- La nature du milieu (conditions biologiques) *telles que* : la nature des espèces existantes, leurs charge massique, mécanisme de croissance et la structure des flocs, leurs hydrophobicité et l'oxygénation du milieu.
- Les conditions hydrodynamiques ***:*** flux, pression transmembranaire, vitesse tangentielle, vitesse de gaz, nombre de Reynolds, le temps de filtration et de relaxation.
- Les conditions physicochimiques : température, viscosité, force ionique, pH, substances minérales dissoutes, matières minérales ou organique solubles, colloïdales ou macrocolloïdales, concentration de la suspension.

Les principaux paramètres influençant le colmatage, sont représentés sur la figure I.28. [Mesli, C. -2010].

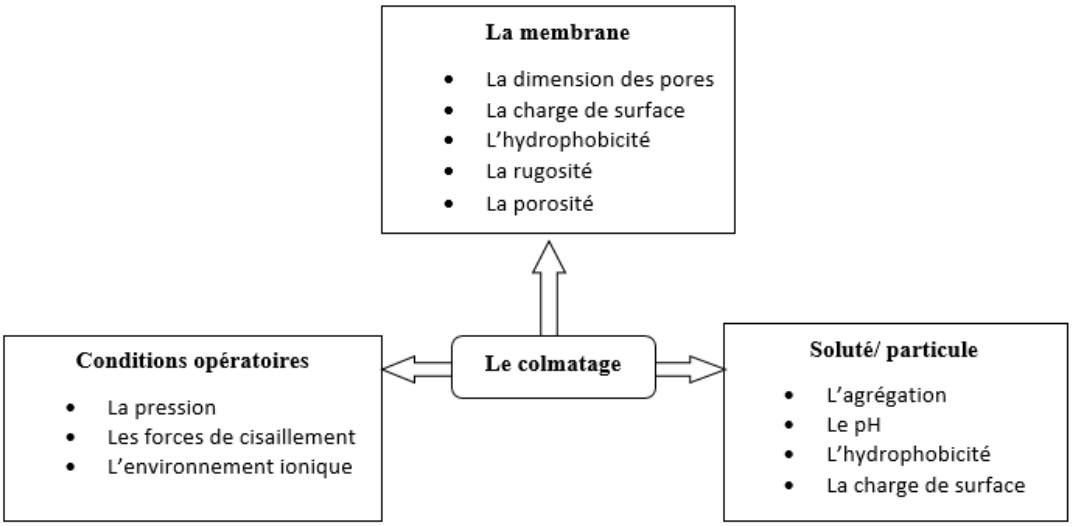


Figure I.28 Paramètres influençant le colmatage
[Mesli, C.-2010 ; Collet, G. -2013]

Différents mécanismes sont l'origine à du colmatage : la polarisation de concentration, l'adsorption, le blocage de pores, et la formation d'un dépôt [Aimar et al.-2010]. Dans la pratique, ils sont généralement présents simultanément

La figure (I.29) illustre les trois principaux mécanismes utilisés pour expliquer la chute du flux de perméation associée au dépôt de particules et leur relation avec la taille des particules : le blocage de pore, la constriction de pore et le colmatage par gâteau. [Gunther, J.-2009]

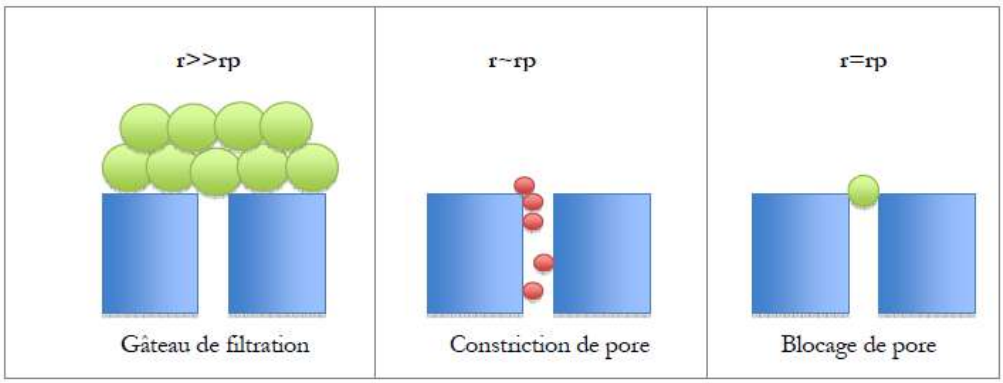


Figure I-29. Mécanismes de colmatage par dépôt de particules. [Gunther, J.-2009]

Pour ce qui est de l'adsorption, elle se produit en général pour des rayons de particules très petits par rapport au diamètre du pore de la membrane (r< < rp) [Lycon,D.S.-1999],[Bekhti,S.-2006)

D'une manière générale, les autres mécanismes de colmatage sont représentés dans la figure (I. 30) [Jacquin, C. -2017]

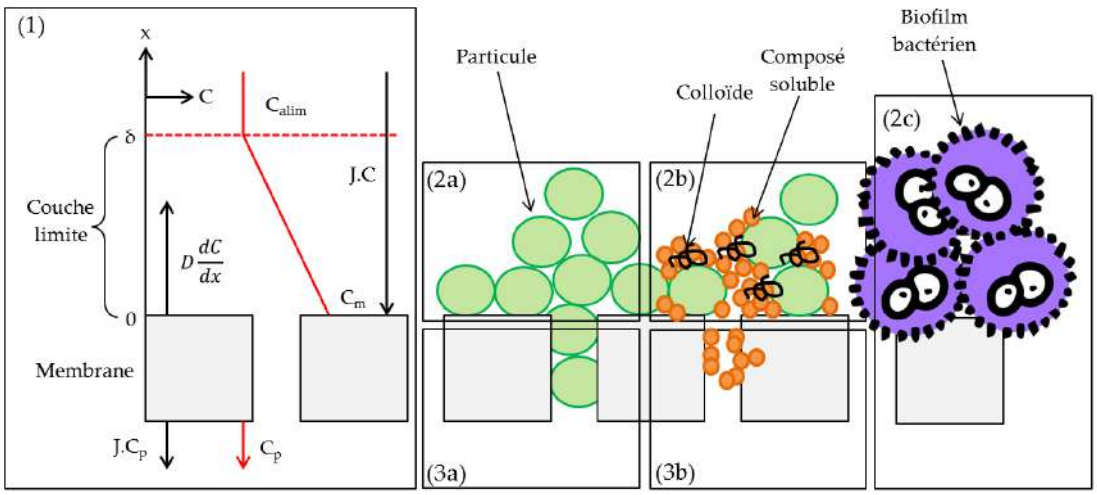


Figure I.30. Schéma des différents mécanismes de colmatage [Jacquin, C. -2017]

(1) polarisation de concentration, (2a) colmatage externe par formation d'un gâteau de filtration, (2b) colmatage externe par formation d'un gel de filtration, (2c) formation d'un biofilm, (3a) colmatage interne par blocage de pores et (3b) colmatage interne par constriction de pores due au processus d'adsorption

Des modèles empiriques, établis initialement par Herman et Bredée (1935) puis modifiés par Hermia,J (1982), décrivent et permettent d'identifier différents mécanismes de colmatage allant du blocage des pores à la formation du dépôt. Ces modèles, communément utilisés, dérivent de la loi de Darcy.

Il est toutefois important de souligner les limites de ces modèles, qui considèrent le colmatage comme étant lié à un seul et unique mécanisme de colmatage. Au vu de ces limites, l'amelioration des modèles d'Hermia est constamment proposée par de nombreux auteurs.[Rouquié, C.-2018]. Par exemple, Ho C.C et Zydney A.L (2000) ont développé le premier modèle combiné, décrivant le colmatage comme étant dû à une transition entre un mécanisme de blocage de pores et de la filtration sur gâteau, pour décrire le comportement de colmatage lors de la microfiltration de protéines à pression constante [Mondal,S.,Sirshendu.D.E-2010], [Slimane,F.Z, et al -2018]

Hermia J (1982) [Hermia J. -1982] a développé un modèle permettant d'identifier les différents types de colmatage. Il considère que le débit de perméation est relié au volume filtré, *V*, et au temps de filtration, *t*. Ce modèle s'applique à une filtration frontale, opérant à pression constante en partant du postulat que tous les pores ont la même taille.
L'équation du modèle reliant l'évolution du volume de filtrat en fonction du temps prend la forme généralisée suivante :

$$d^2t/dv^2 = k\,(dt/dv)^n. \qquad (I.\,28)$$

avec :
n et k les constantes relatives à chaque mécanismes de colmatage,-
t est le temps de filtration,-
v le volume filtré.

Ce modèle peut être appliqué à la première période en filtration tangentielle avant que l'écoulement ne vienne modifier la structure et l'épaisseur du dépôt [Romdhane,A.-2014].
L'intégration de l'équation aboutit à des équations reliant V à t.

La présentation très simplifiée du phénomène de colmatage par un seul mécanisme, décrit par Hermia J(1982), ne permet pas d'expliquer la réalité plus complexe, puisque plusieurs paramètres interviennent dans l'installation du colmatage et plusieurs mécanismes peuvent coexister [Xu, H. et al 2020]. De plus le modèle proposé par Hermia J (1982), décrit la membrane comme des réseaux parallèles de pores cylindriques alors qu'en réalité elle contient des pores complexes interconnectés [Affandy, A- 2013]

Ho C.C et Zydney A.L (2000) ont développé le premier modèle combiné (blocage des pores et formation de gâteau), pour décrire le comportement de colmatage lors de la microfiltration de protéines à pression constante [Mondal,S.,Sirshendu.D.E-2010], [Slimane,F.Z, et al -2018]

La constante « n » peut être appliquée comme un critère identifiant les différents mécanismes du blocage des pores dans la membrane. Ainsi à chaque valeur de n correspond un mécanisme :

- n =2 blocage complet des pores.
- n=1.5 : blocage standard des pores ((le premier type pour l'adsorption instantanée de l'encrassement sur la paroi du pore).
- n=1 : blocage intermédiaire des pores.
- n=0 : blocage des pores par filtration sur gâteau.

Récemment, le blocage standard a été étendu pour inclure une deuxième sorte de blocage (standard) où (n = 2,5) [Xu, H. et al 2020], [Mokarizadeh, H., Raisi, A. 2021].

Xiao, K et al. (2019) [Xiao, K et al.2019] ont développé une loi de blocage standard étendue pour l'encrassement interne des membranes, en considérant que :

- n =1,5 : pour l'adsorption rapide, qui est similaire à la loi de blocage standard classique.
- n =2,5 : pour une adsorption suffisamment lente (par exemple, sur l'adsorption de matières hydrophiles, telles que les polysaccharides dans des membranes hydrophiles).

La transition entre les lois du 1er type et du 2ème type est liée à la comparaison entre le taux d'adsorption et le taux de transfert de masse par filtration

Comme il est possible que différents mécanismes de colmatage puissent se produire simultanément à différentes positions de la membrane, et pour les situations dans lesquelles il existe une variation significative de l'interaction particule-membrane (effet d'hétérogénéité de surface), des expressions de volumes de perméat distinctes peuvent être utilisées pour les différentes régions de la membrane.

Tien, C.et Ramarao, B.V (2011) on supposé que si fi est la proportion de la surface de la membrane occupée par le $i^{éme}$ mécanisme et que Vi est le volume spécifique de perméat résultant, la contribution des divers mécanismes possibles à l'expression du volume total du perméat, peut être exprimée par la formule suivante :[Tien, C.; Ramarao, B.V.2011]

$$V = \sum fi\ Vi \qquad (I.29)$$

Xu, H. et al (2020), ont calculé ce volume total de perméat, par le modèle de Xiao, K et al(2019) et l'on représenté par la figure suivante (I.31). [Xu, H. et al 2020]

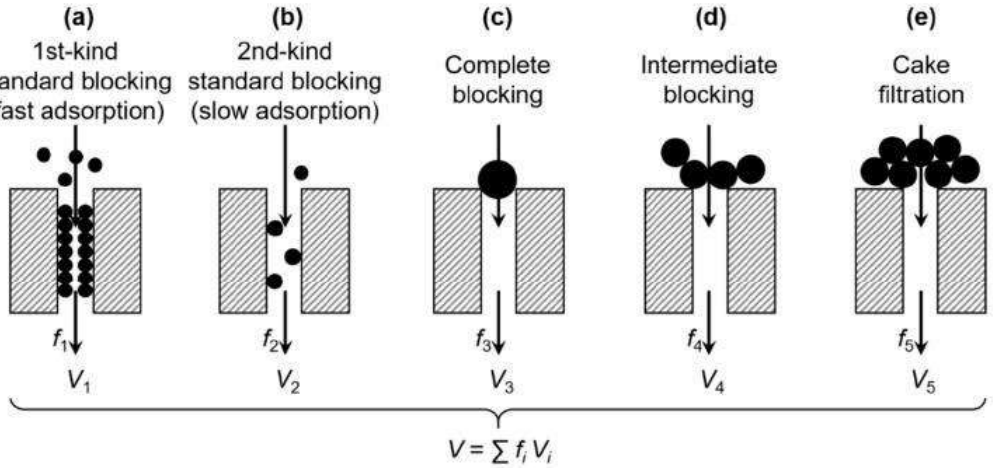


Figure I.31 Schéma du modèle de régression linéaire multiple pour l'encrassement des membranes. [Xu, H. et al 2020]

I.8. L'adsorption

I.8.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbât, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant » [Louragini,D -2016].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'une espèce chimique (nommé adsorbat) d'une phase liquide ou gazeuse, vers une surface solide que l'on appelle l'adsorbant.

Il s'agit donc du passage de l'état dissous à celui adsorbé. Le processus inverse est la désorption [Ammi Said, A -2019].

L'adsorption de composés présents dans le fluide, à la surface d'un matériau membranaire s'explique par des interactions physico-chimiques de type ioniques, hydrophobes.

Par ailleurs, la description de l'adsorption repose sur trois ensembles de données expérimentales.

- Les quantités adsorbées à l'équilibre formalisées par les isothermes d'adsorption.
- Les vitesses d'adsorption obtenues par des études de la cinétique.
- Les propriétés des molécules à adsorber en relation avec leur structure chimique et leur aptitude à repasser en solution (désorption)
- La modélisation de l'adsorption fait appel simultanément à plusieurs aspects clés, qui sont l'équilibre, la cinétique et l'hydrodynamique du réacteur.

Comprendre la théorie de l'adsorption, pour en déduire les principales formules, est donc la première phase indispensable à toute modélisation. [Baup, S. -2000]

I.8.2. Théorie de l'adsorption

Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques ont été rapportés pour interpréter le taux d'adsorption global d'un polluant sur un adsorbant solide poreux**.**

Contrairement aux modèles de diffusion, le taux global d'adsorption dans les modèles cinétiques n'est pas considéré comme étant contrôlé par un des mécanismes de transport de masse, mais plutôt par le taux d'adsorption de surface.

Le taux global d'adsorption est représenté de la même manière que le taux d'une réaction chimique**.** [Leyva-Ramos, R- 2010]

Les modèles cinétiques d'adsorption sont obtenus en réalisant un bilan massique global de l'adsorbat

$$m\, dq / dt + V\ dC_A / dt = 0 \qquad (I.28)$$

Une solution renfermant le soluté concerné par l'adsorption est mise en contact avec une masse connue d'un solide adsorbant. L'adsorption du soluté se traduit par des variations simultanées de sa concentration en solution et de celle à la surface du solide. Ces dernières sont déterminées expérimentalement.

Le phénomène d'adsorption qui a lieu, lors du colmatage de la filtration membranaire, peut être schématisé par la figure suivante : [Vadivelan, V. -2005 ;Kumar Vasanth, K. -2007 ; Salman,J.M et Hussein, F.H. -2014]

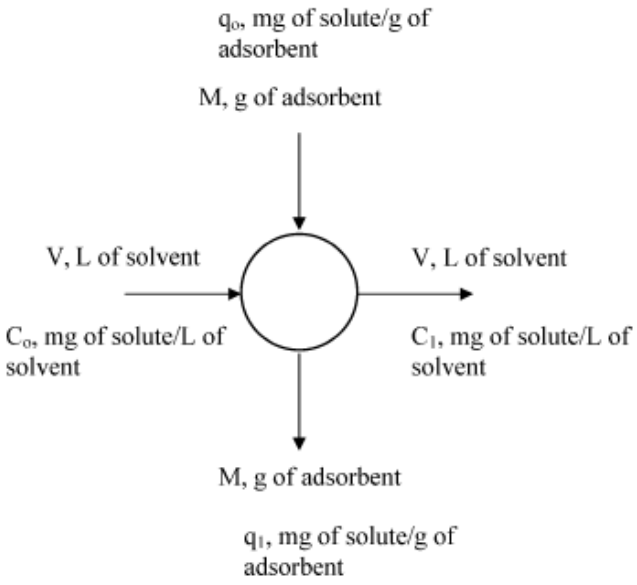


Figure I.32. Conception d'un adsorbeur batch à une seule étape. [Vadivelan,V- 2005]

[Vadivelan,V- 2005] a utilisé ce schéma pour expliquer, les expériences qui ont été menées en batch, pour la réduction par adsorption du colorant (soluté), bleu de méthylène sur les particules d'enveloppe de riz, à une température T= 32°C

L'objectif est de réduire la solution du soluté de volume V (L), d'une concentration initiale de C_0 à C_1 (mg/L). Ces dernières sont déterminées expérimentalement.

Pour une température T, l'équation caractéristique décrivant le phénomène d'adsorption, depuis la phase liquide (solvant) est la quantité d'adsorbat capturée par la surface de l'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat, est donnée par :

$$n / M = f(C) \quad (I.29)$$

n étant le nombre de moles adsorbées

M la masse d'adsorbant.

Le principe est de mettre en contact une masse M d'adsorbant avec un volume V d'une solution d'adsorbat, à la concentration initiale C_0. L'adsorption va provoquer une diminution de cette concentration.

La quantité d'espèces de solutés (q) adsorbée par gramme d'adsorbant peut être exprimée en termes de fraction molaire du soluté à la surface n, et le nombre de moles de sites d'adsorption par gramme m_{ads} selon [Sahoo,T.R et al -2020]

$$q_e = n\, m_{ads} \quad (I.30)$$

La charge de soluté passe de q_0 (mg/g) à q_1 (mg/g).

Au moment t = 0, q_0= 0 et au fur et à mesure que le temps passe, la quantité du soluté éliminé du liquide, est égale à celle adsorbée par le solide.

L'équation du bilan massique du système d'adsorption de la figure (I.*30*) peut être écrite comme suit

$$V\,(C_0 - C_1) = M\,(q_0 - q_1) = M\,q_1 \quad (I.31))$$

Aux conditions d'équilibre, $C_1 \rightarrow C_e$ et $q_1 \rightarrow q_e$

La quantité de soluté adsorbé, passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence n = $V\,(C_0 - C_e)$, d'où :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{M} \quad (I.32)$$

q_e représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre. Elle est également appelée capacité d'adsorption.[Louraghini, -2016], avec :

q_e: Quantité d'adsorbât fixée à l'équilibre (mg/g)

C_0: Concentration initiale d'adsorbât (mg/L)

C_e: Concentration d'adsorbât à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Masse de l'adsorbant (g)

L'équation (I.32) peut être réorganisée comme suit :

$$\frac{M}{V} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_t} = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} \quad \text{(I.33)}$$

L'effet du rapport entre le volume de la solution et la masse de l'adsorbant (V/M) sur l'absorption à l'équilibre de solution de colorant à différentes concentrations initiales est un facteur important à prendre en compte dans la conception de l'adsorbeur. [Kumar Vasanth, K. -2007]

À température constante, qe =f (C_e, T), ce qui est appelé la fonction isotherme d'adsorption. Si on extrapole l'équation (I.32), qui donne l'expression de q_e, (qui représente la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre, dans le cas de la filtration membranaire), la masse M de l'adsorbant représentera donc la masse de la membrane de filtration.

Le taux de rétention R % (nommé aussi taux de rejet), qui permet de connaître la sélectivité de la membrane, est calculé par :

$$\mathrm{R}(\%) = \frac{\mathrm{C_0} - \mathrm{C_e}}{\mathrm{C_0}} \times 100 \quad \text{(I.34)}$$

$$R\,\% = 1\text{-}\,(\mathrm{C_e} / \mathrm{C_0})\ \mathrm{x}\ 100 \quad \text{(I.35)}$$

R (%) : Taux d'élimination du contaminant à l'équilibre.

C_0: Concentration initiale du contaminant (mg/l).

C_e: Concentration résiduelle du contaminant dans la phase réceptrice à l'équilibre (mg/l).

Il est à rappeler qu'un taux de rejet R = 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (avec une concentration dans le perméat C_e=0), alors qu'un taux de rejet R= 0 correspond à un soluté non retenu (avec une concentration identique dans le perméat C_e et le rétentat).

C_e : ($C_0 = C_e$) [Bachin,P -2005]

Si l'on considère que $R = C_0 - C_e / C_0$, on en déduit que : .

$C_0 - C_e = R\ C_0$

L'équation (I.32) devient alors :

$$\mathrm{q_e} = (\mathrm{V\ R\ C_0}) / \mathrm{M} \quad \text{(I.36)}$$

[Adda, A.-2020] a travaillé avec cette équation pour la modélisation de son modèle de cinétique d'adsorption.

Pour démontrer que leur modèle pouvait être utilisé et décrire les performances de la filtration sur membrane [Tien,C et Ramarao,B-2014] ont travaillé, avec les données

expérimentales, rapportées par [Ho et Zydney -2000] ,sur la filtration de solutions de BSA sérum d'albumine bovin, à l'aide d'une membrane en track-etched polycarbonate (PCTE).
Ho et Zydney ont effectué leurs expériences, en utilisant des suspensions d'essai ,de différentes concentrations et à diverses pressions.

[Tien,C et Ramarao,B -2014] **ont supposé** que l'élimination des protéines était complète, d'où le taux de rétention (R) serait égal à 1. Le bilan de masse global des protéines adsorbées, est alors donné par l'équation suivante :

$$q_e = V C_0 / M \qquad (I.37)$$

I.8.3. Cinétiques et isothermes d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption permet la mise en œuvre et l'optimisation d'une opération industrielle qui se base sur le principe d'adsorption. L'optimisation des paramètres qui influence la cinétique permet d'obtenir la cinétique d'adsorption la plus rapide possible. La cinétique d'adsorption est une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbat

Les isothermes d'adsorption permettent l'étude d'un équilibre entre deux phases, à température constante.

L'isotherme d'adsorption quant à elle est une courbe reliant la concentration de soluté dans la solution et la quantité de soluté adsorbée sur un solide en équilibre avec cette solution.
Selon la classification proposée par Brunauer,et Emett les isothermes sont de 5 types. Les modèles les plus connus semi empirique, qui permettent de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes sont ceux de Freundlich, de Langmuir

I.9. Avantages et inconvénients des procédés membranaires

Les avantages de ces procédés, comparés aux techniques conventionnelles, sont nombreux. Dans la plupart des cas :

- Le procédé est réalisé à température ambiante, ce qui permet de traiter les produits thermosensibles (tels que les protéines)
- Le fractionnement se fait sans changement de phase, ce qui est très avantageux au niveau énergétique comparé à la distillation ou à l'évaporation
- Il n'y a pas d'utilisation de réactifs chimiques (coagulants, floculants, désinfectants, ajustement de pH)
- La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et ne fait pas intervenir de réactifs chimiques, source importante de pollution.
- Dans le cas du traitement des eaux, l'eau produite est de qualité constante en termes d'élimination des particules et des microbes,

- Les installations sont modulables et peuvent fonctionner en continu
- Les installations sont compactes et facile à automatiser.
- De plus, ces procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie

Ces techniques à membranes présentent aussi quelques inconvénients tels que **:** [Nguyen T.V.N.-2018]

- Le colmatage des membranes, perturbe le fonctionnement du procédé ;
- La sélectivité imparfaite qui n'est jamais égale à 100 % ;
- La durée de vie parfois limitée des membranes, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage, soit par une mauvaise conduite du procédé.

I.10. Taille et prévisions du marché de la filtration membranaire

Les procédés de filtration membranaire sont de plus en plus adoptés, en particulier dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées dans le monde. La filtration sur membrane aide à éliminer les bactéries, les micro-organismes, les matières organiques naturelles, etc.

L'industrie pharmaceutique, en pleine croissance contribue également à la croissance du marché. Avec le nombre croissant de normes industrielles strictes, de réglementations gouvernementales et de l'augmentation globale de la demande des consommateurs, le marché de la filtration membranaire a le potentiel de se développer dans un proche avenir.

De plus, l'avancement des technologies dans le processus de filtration membranaire a un impact positif sur la croissance du marché. Cependant, les préoccupations concernant l'encrassement de la membrane devraient entraver la croissance du marché.

Lorsque l'on fait une analyse de marché elle fournit des informations sur le secteur, les clients, les concurrents et la portée d'un marché. Elle sert à déterminer la relation entre le produit et sa demande. En se référant à ces informations, on peut prendre des décisions plus éclairées concernant les stratégies de marketing possibles.

Les études de marché effectuées par les 2 sociétés d'études « VMR Verified Market Research» et « M&M Markets and Markets » se rejoignent.

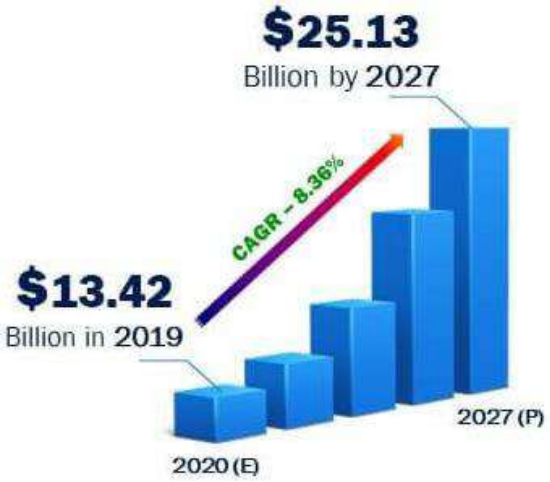


Figure I.33 - Marché mondial de la filtration membranaire de 2020 à 2027 selon le rapport de la société d'étude -VRM- (E : Estimé , P : Projeté) [source: Verified Market Research Report 2019**]**

Selon une étude de « Verified Market Research » le rapport sur « Global Membrane Filtration Market », montre que le marché mondial de la filtration par membrane est en hausse. (Figure I.31). Il était évalué à 13,42 milliards USD en 2019 et devrait atteindre 25,13 milliards USD d'ici 2027, avec un TCAC de 8,36% de 2020 à 2027 (TCAC : Taux de Croissance Annuel Composé. En anglais : CAGR : Compound Annual Growth Rate).

Le marché mondial de la filtration membranaire est segmenté en fonction du type, de l'application, de la conception du module et de la géographie.

I.10.1. Marché mondial de la filtration membranaire par application

Sur la base de l'application, le marché mondial de la filtration par membrane a été segmenté par application en eau et eaux usées, aliments et boissons, et autres. (Figure I.32)

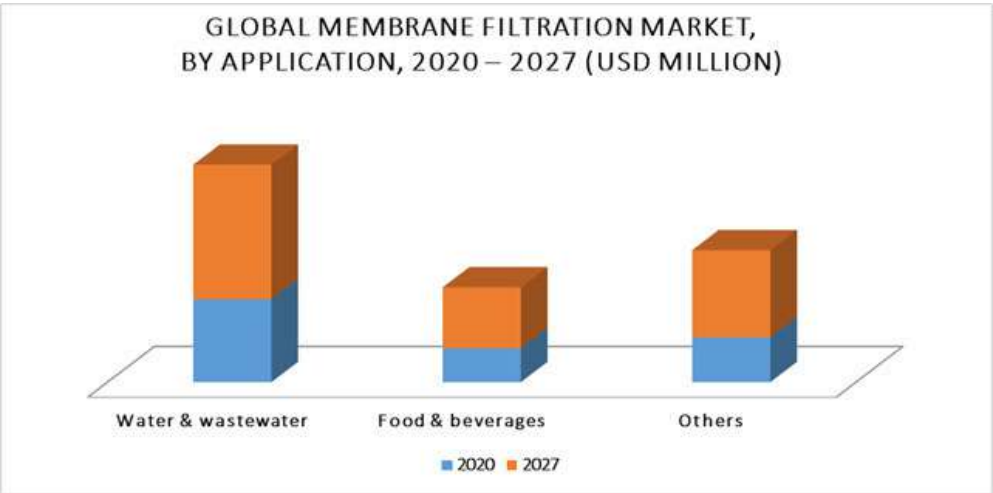


Figure I.34. Marché mondial de la filtration membranaire par application, selon le rapport de la société d'étude (VMR)

L'eau et les eaux usées représentaient la plus grande part de marché en 2019 et devraient croître à un TCAC de 7,20% au cours de la période de prévision.

1.10.2. Marché mondial de la filtration membranaire par géographie

Sur la base d'une analyse régionale, le marché mondial de la filtration par membrane est classé en Amérique du Nord, en Europe, en Asie-Pacifique et dans le reste du monde (ROW : Rest Of World). (Figure I.33)

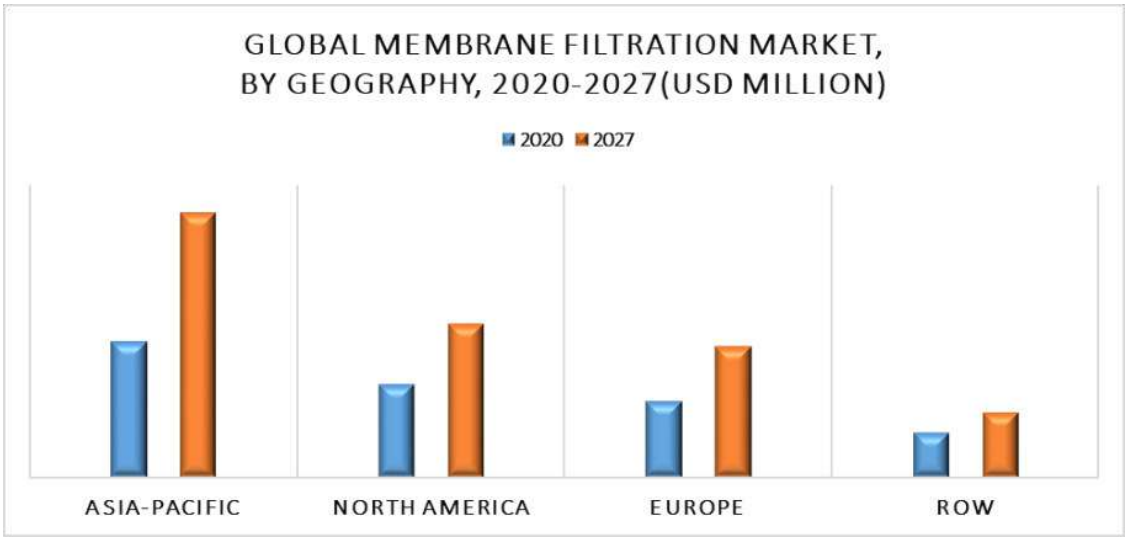


Figure I.35- Marché mondial de la filtration membranaire par géographie

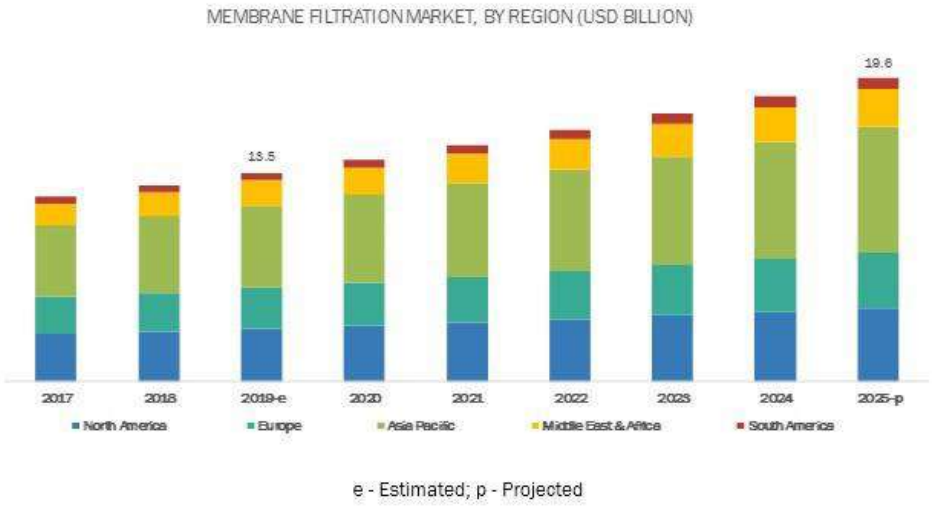


Figure I.36 Marché de la filtration membranaire par région selon le rapport de la société d'étude (M&M) [Markets and Markets Report 2019]

Selon les rapports cités, au cours de la période de prévision, jusqu'en 2027, l'osmose inverse (OI) représentait la plus grande taille de marché sur le marché de la filtration membranaire, car ce procédé est très utilisé dans le traitement des eaux, dans l'industrie alimentaire et dans les usines de production de boissons. En raison de la conception des modules, les systèmes tubulaires, devraient enregistrer une croissance plus rapide au cours de la période de prévision.

1.11. Conclusion

Dans ce premier chapitre sont regroupées les notions les plus importantes inhérentes à la filtration membranaire, qui dépend de divers paramètres.

Différentes classifications des membranes sont effectuées, selon leur porosité, la géométrie des modules dans lesquelles elles sont assemblées, leur morphologie ainsi que la nature chimique des matériaux qui la composent.

Le mode de fonctionnement des installations de filtration (frontal, tangentiel, à flux constant ou pression constante) joue un rôle dans la manière dont les particules sont retenues par la membrane et par conséquent sur le colmatage subit par celle-ci.

Les principaux phénomènes de colmatage observés sont : un dépôt de la matière retenue sur la surface de la membrane, un blocage des pores de cette dernière, ainsi qu'une adsorption des molécules à éliminer sur le matériau membranaire.

Le travail présenté dans les chapitres suivants sera donc essentiellement basé sur la modélisation de la cinétique de colmatage membranaire par adsorption.

Chapitre II

Généralités sur le calcul ordinaire et fractionnaire

II.1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre, on abordera deux types de modélisations mathématiques, appliquées à la cinétique du colmatage par adsorption, des membranes de filtration membranaire, à savoir les modélisations ordinaires et fractionnaire.

Cette dernière a connu un important développement durant les dernières décennies, que nous retracerons à travers un bref aperçu historique.

Un état de l'art de la modélisation par le calcul fractionnaire y est également donné, montrant l'importance du calcul fractionnaire dans la représentation de divers phénomènes complexes, physiques, chimiques et biologiques qui ont lieu dans la réalité.

Enfin nous terminerons par citer les différentes techniques d'optimisation mathématiques, utilisées dans notre travail et plus particulièrement les techniques approchées métaheuristiques, par essaim particulaire, l'algorithme de la libellule, connu par « Dragonfly Algorithme : (DA) »

II.2. La modélisation mathématique

II.2.1. Introduction

L'utilisation des mathématiques et le développement des modèles mathématiques au cours du siècle dernier, a permis des changements fondamentaux dans presque tous les types d'activités humaines, des technologies et des procédés existants et futurs.

De nos jours, l'étude de tout phénomène devrait commencer par la conception et la formulation d'un modèle mathématique approprié car les modèles, aident à la description, la compréhension, l'analyse et l'optimisation des procédés.

Une simulation numérique est une séquence de calculs informatiques, qui permet de reproduire un processus physique d´écrit par un modèle mathématique et un ensemble de paramètres donnés. Le terme simulation est souvent associé à un processus physique caractérisé par des ´équations aux dérivées partielles fonctions du temps et de l'espace.

La modélisation mathématique est un processus de développement de représentations de procédés et de processus (chimiques, physiques, sociales, psychologiques, etc.) sous forme d'équations mathématiques, liant les différentes variables du système.

Elle peut se faire de deux façons différentes : [Oukacine,S-2012]

- Modélisation théorique : la représentation du système est faite à partir des lois (physiques, chimiques, biologiques, etc.) régissant le fonctionnement du système. Il est donc nécessaire d'avoir une connaissance complète du système. Cette modélisation peut présenter des difficultés lorsqu'elle est appliquée à des systèmes complexes. Les modèles de ce type sont appelés modèles de connaissance ou modèles de type «boîte blanche ».
- Modélisation expérimentale ou identification : la représentation est faite sur la base de données recueillie sur le système à modéliser. Cette représentation ne requiert que quelques connaissances à priori sur le système. Les modèles de ce type sont appelés modèles expérimentaux ou de type « boîte noire ». Ils sont représentés en général sous la forme d'une relation de type « entrée-sortie ». Dans certains cas, les connaissances à priori sur le système permettent de fixer la structure du modèle.

Un modèle n'est jamais parfait, ni totalement représentatif de la réalité : le choix des paramètres et des relations qui les lient éclaire la finalité.

D'une manière générale, le modèle mathématique d'un système quelconque est un outil qui permet d'avoir la réponse du même système sans avoir recours à l'expérience qui peut être coûteuse, lente et parfois dangereuse.

Un modèle mathématique est un ensemble d'équations (algébriques, différentielles, aux dérivées partielles, …etc.) permettant de décrire les performances d'un procédé quelconque.

Le choix d'un modèle repose sur plusieurs paramètres tels que la fiabilité et le domaine de validité [Ljung,L et al -1994].

La modélisation mathématique est le procédé descriptif des problèmes du monde réel en tant qu'équations mathématiques et l'utilisation de certaines approches pour les résoudre [Ersoy,Y et al -2013].

Habituellement, le développement d'un MM est un processus dont la procédure de l'implémentation prend plusieurs étapes et cycles jusqu'à son application [Dobre,T -2007].

- La première étape, est la détermination correcte du problème. Ceci a un effet fondamental sur le résultat final de l'ensemble de la procédure de modélisation. Dans cette partie, les objectifs de l'étude et la précision choisie sont déterminés. Une fois le problème formulé, le futur modèle est conceptualisé en utilisant les données recueillies, l'expérience et l'examen de la littérature.
- Sur la base du modèle conceptuel crée, le modèle mathématique est ensuite développé.

Tous les paramètres d'entrée, ainsi que les variables, les limitations et les hypothèses doivent être soigneusement énoncés à l'étape suivante.

- Le modèle mathématique correctement assemblé est ensuite testé dans le logiciel de simulation choisit, pour résoudre la tache choisie et vérifier la validité du modèle. Apres vérification, le modèle peut être utilise dans l'analyse de sensibilité et l'application.

Les étapes ci-dessus de la modélisation mathématique sont nécessaires pour le développement de tous les modèles mathématiques et peuvent être complétées par des étapes spécifiques qui dépendent du problème.

Pour comprendre la différence entre les différents modéles mathématiques(MMs), leurs avantages, inconvénients et caractéristiques, ils doivent être classifiés.

Les MMs peuvent être classés selon différentes caractéristiques. L'appartenance du modèle à un groupe particulier, peut fournir des informations sur la structure du modèle, son comportement et les résultats obtenus.

Il existe une liste établie de critères de classification des MMs par types de variables, ses relations et l'utilisation ou non de données empiriques [Meyer,W.J 1994]:

- linéaires versus non-linéaires ;
- statiques versus dynamiques ;
- paramètres localisés versus paramètres distribués ;
- discrets versus continus ;
- déterministes versus paramètres distribués ;

- discrets versus continus ;
- déterministes versus probabilistes ;
- d'interpolation versus d'extrapolation ;
- mécanistiques versus empiriques ;
- couplées versus non-couplées.

En programmation mathématique, le MM est linéaire si les variables dépendantes présentent une linéarité dans les équations utilisées.
La présence d'au moins une variable non linéaire dans les équations rend le MM non linéaire.

Les MMs linéaires peuvent être résolus en appliquant des méthodes analytiques, cependant les MMs non-linéaires sont relativement complexes et la plupart du temps ne peuvent être résolus qu'avec des méthodes numériques [Rasmuson,A -2014].

La comptabilisation des variables dépendant du temps dans le processus de modélisation est un autre facteur important dans la classification des MMs. Les MMs dynamiques, appliqués lorsque le système modélise n'est pas à l'équilibre, sont plus complexes que les MMs statiques. Ainsi, la procédure de résolution pour les MMs dynamiques exige généralement plus de temps de calcul.

Habituellement, les MMs discrets sont représentés par des équations algébriques (EA), tandis que les MMs continus sont représentés par des équations différentielles (ED). La procédure de résolution des EAs est plus facile à utiliser et plus rapide que celle des EDs. Cependant, les erreurs de calcul dans les MMs discrets sont généralement plus élevées que dans les MMs continus.

En outre, ces MMs ne considèrent pas l'effet de la distribution des variables et nécessitent des données empiriques supplémentaires pour la procédure de résolution.

Outre la classification des MMs par types de variables, ses relations et l'utilisation de données expérimentales, une autre classification des MMs est basée la complexité des équations mathématiques.: EA, équations différentielles ordinaires (EDO), équations différentielles partielles (EDP) et jusqu'aux équations aux différences.

Par ailleurs, l'exactitude de la représentation des procédés augmente généralement avec la complexité des MMs [Rasmuson,A -2014].

Les équations utilisées dans les MMs peuvent être résolues par deux types de méthodes: analytiques et numériques. La plupart des équations nécessitent des résolutions numériques dues à l'impossibilité de trouver une solution analytique.

Enfin, les MMs peuvent être classés par l'échelle physique des problèmes formulés.

Plusieurs niveaux de description physico-chimique des MMs sont possibles : moléculaire, microscopique, mésoscopique et macroscopique. Parmi les niveaux mentionnes, la description moléculaire est la plus détaillée et fournit une connaissance fondamentale d'un procédé. Le niveau moléculaire est utilisé pour étudier la mécanique quantique et statistique, la théorie cinétique et la mécanique classique.

A cette échelle, les fonctions de distribution et les intégrales de collision agissent comme paramètres dans les MMs.

La plupart des scientifiques et des ingénieurs en génie des procédés ont recours à la modélisation mathématique des procédés souvent complexes, chimiques et physiques. Ces MMS décrivent un large éventail de procédés : transfert de chaleur, de masse et de quantité de mouvement, transition de phase, réactions chimiques, adsorption, désorption, etc.

La modélisation de la science des membranes et des procédés membranaires est relativement nouvelle. Elle peut être réalisée à différentes échelles et niveaux de complexité mathématique. [Perfilov,V-2018]

Elle peut permettre une description physico-chimique et hydrodynamique juste pour simuler un large éventail de procédés de séparation [Dobre,T -2007].

Un grand nombre de procédés membranaires existent dans l'industrie. Ils utilisent différentes forces motrices : gradient de pression, gradient de potentiel électrique, gradients de concentration et de température. Ils peuvent être appliqués comme alternatives durables et environnementales à de nombreux procédés conventionnels y compris le dessalement, la purification, la séparation des gaz, le traitement de l'eau, concentration des solutés etc.

Ces procédés sont déjà très utilisés dans l'industrie alimentaire, la biotechnologie, les industries pharmaceutiques, le génie biomédical et bien d'autres [Drioli,E- 2012].

La capacité de prédire le phénomène d'encrassement sur les membranes de filtration, pourrait être un facteur clé qui peut réduire ou contrôler le comportement de colmatage, pendant l'exploitation d'une usine ou pendant une phase de conception.

En effet, de nombreux facteurs peuvent affecter l'existence d'un encrassement de la membrane, comme la rétention de matières plus petites, la formation d'une couche de gâteau, l'obstruction des pores de la membrane et la polarisation de la concentration. Le blocage standard, intermédiaire, complet et la filtration sur gâteau ont été utilisés pour évaluer les mécanismes de colmatage des membranes et leurs études [Ahmad M.A et al -2020].

Diverses lois physiques ou pseudo-lois ont été présentées dans la littérature sur la base d'hypothèses phénoménologiques, pour modéliser le processus d'adsorption. Ces hypothèses peuvent entraîner une déviation de la solution mathématique par rapport à l'ensemble des données expérimentales.

La complexité de la résolution exige l'utilisation de l'outil informatique pour permettre de résoudre des problèmes mathématiques complexes dans des délais très réduits. La validation du modèle est testée par une simulation avec des données expérimentales extraites de la littérature

Dans ce chapitre, nous avons présenté différents modèles de simulation de la cinétique de la filtration membranaire, plus précisément celle du colmatage membranaire sous forme d'adsorption, d'une part à travers des équations ordinaires et d'autre part sous la forme d'équations fractionnaires.

Le premier modèle relève d'une nouvelle approche qui a été proposée par [Adda.A et al -2019] et représente un modèle multi-variable, qui est exprimé par un ensemble d'équations non linéaires. Il est basé sur des hypothèses réelles de filtration membranaire.

Il a permis de développer un nouveau modèle de pseudo n^{ieme} ordre d'adsorption sans tenir compte du type d'espèces retenues. Ce même modèle mathématique a, d'une autre part, été développé en utilisant le calcul fractionnaire.

Une comparaison entre les deux modélisations a ainsi été effectuée et se projette dans les différents paragraphes qui suivent.

II.2.2. La modélisation ordinaire

La connaissance de la cinétique d'adsorption permet la mise en œuvre et l'optimisation d'une opération industrielle, qui se base sur le principe d'adsorption. L'optimisation des paramètres qui influence la cinétique, permet d'obtenir la cinétique d'adsorption la plus rapide possible.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide, autrement dit de la matière de la solution jusqu'aux sites d'adsorption à l'intérieur des particules d'adsorbant.

Ce transfert de matière est limité par des résistances de transfert de masse, qui déterminent le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre.

L'évolution dans le temps du procédé d'adsorption est appelée la cinétique d'adsorption. A l'instant t des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée.

Les modèles cinétiques d'adsorption dépendent de différents paramètres, tels que la nature et la complexité du matériau adsorbant [Bensid N- 2016]

Différents types de modèles sont rapportés dans la littérature, pour simuler les cinétiques d'adsorption. Ces derniers peuvent être classés en deux catégories : Les modèles diffusionnels (diffusion interne ou externe)**.**

- Les modèles d'adsorption réactionnels (pseudo-premier ordre ou pseudo-second ordre)

Toutes les études d'adsorption et de désorption de solutés reposent sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide.

Les modèles les plus courants utilises pour simuler les cinétiques d'adsorption sont les modèles dits de pseudo premier ordre, dits équation de LAGERGREN et les modèles de pseudo second ordre dits équation de BLANCHARD ou de HO et McKAY.

Ces deux modèles ont été développés pour l'étude de réactions chimiques et ne permettent pas de rendre compte des différentes variables et étapes mises en jeux lors de l'adsorption.

II.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

Lagergren (1898), a été le premier à présenter l'équation du taux de premier ordre pour l'adsorption de l'acide oxalique et de l'acide malonique sur le charbon de bois,

Tout d'abord, Ho [Ho Y.S., McKay G.A. -1998] a affirmé offrir le style de référence correct pour citer l'article de Lagergren, l'original étant traduit de :"Lagergren, S. (1898), Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Band 24, No. 4, 1-39" en anglais, sous le titre : "Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Band 24, No 4 1898,pp. 139".

Ho a ensuite déclaré que l'équation du taux du premier ordre de Lagergren [Tran.H.N 2017] est appelée pseudo premier ordre depuis 1998 [Ho Y.S. et al.-2005], afin de distinguer les équations cinétiques basées sur la capacité d'adsorption des solides, de celles basées sur la concentration d'une solution.

Toutefois, de nombreux auteurs (Özacar ; 2005, Kumar, 2006d ; Utomo et al., 2010) indiquent que l'expression de taux du premier ordre de Lagergren était appelée équation de pseudo-premier ordre avant la publication de Ho en 1998.

Par exemple, en 1990, Sharma et al. (1990) ont étudié l'élimination du Ni(II) dans un environnement aquatique par la wollastonite. Dans la section sur la cinétique d'adsorption, ils ont écrit : "l'adsorption de Ni (II) sur la wollastonite suit l'expression du taux d'adsorption du premier ordre de Lagergren (1898)".

Les grandes contributions de Ho à la correction du format du style de citation pour l'équation PPO ne peuvent être niées, sans que l'équation PPO n'ait à l'origine ou initialement été proposée et/ou exprimé par Ho.[Tran,H.N- 2017]

Ce modèle du pseudo premier ordre, est la première équation de vitesse décrivant la cinétique d'adsorption d'un couple adsorbât-adsorbant, cette dernière étant basée sur la quantité adsorbée.

Il a été supposé dans ce modèle, d'une part, que la vitesse d'adsorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (qe) et celle adsorbée à l'instant t (qt).[Pedro,H et al -2010] et d'autre part ,que l'adsorption est réversible [Uzun.I-2006].

L'équation de pseudo premier ordre (PPO) est décrite selon l'équation (II.1)

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_1 (q_e - q_t) \quad \text{(II.1)}$$

Avec :

qe: quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

qt: quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

k_1: constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1})

L'intégration de l'équation pour les conditions aux limites, qt=0 à t=0 et qe= qt à t=t , prend la forme linéaire tel que décrit par l'équation (II.2) ou (II.3):

$$\ln (1-\frac{q_t}{q_e}) = -k_1 t \quad \text{(II.2)}$$

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{(II.3)}$$

La forme non linéaire est géneralement donnée par l'équation (II.4)

$$q_t = q_e (1-e^{-k_1 t}) \quad \text{(II.4)}$$

Elle peut être mathématiquement considérée comme équivalente à ce type d'équation : [Moussout.H- 2018] $y = a (1-e^{-bx})$ (II.5)

II.2.2.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

L'équation PSO a été proposée et développée, pour la première fois par Blanchard et al.(1984) [Blanchard.G et al.1984], pour décrire l'élimination des ions métalliques divalents et les ions ammonium, par la zéolithe naturelle ''cliptolinolite'', dans le traitement des eaux potables [Huang .J- 2021].

$$dn/dt = k (n_o - n)^2 \quad \text{(II.6)}$$

où n est la quantité d'ions métalliques divalents fixée ou la quantité de NH^{4+} libérée à chaque instant, n_0 est la capacité d'échange et K est la constante de vitesse.

Cependant, le modèle du pseudo-second ordre continue à être cité à tort comme l'équation du pseudo-second ordre de Ho. La forme non linéaire de l'équation de PSO pour les solides-liquides n'a pas été signalée par Ho (1995), ni appliquée pour la première fois par Ho et al. (1996) [Tran.H.N - 2017].

L'équation du pseudo-second ordre peut être linéarisée en six formes linéaires différentes [Nouri. L- 2007]

L'expression du (type 6) a déjà été rapportée par Blanchard et al. [Blanchard.G et al 1984] et seule l'expression de (type 1), a été proposée par [Ho Y.S., McKay G.A - 1998].

Il s'agit de l'expression linéarisée de (type 1) la plus utilisée pour l'équation du pseudo-second ordre. [Hamdaoui. O- 2017]

Selon certains auteurs, la PSO permet de définir, les différents types d'interactions qui existent dans le milieu réactionnel**.**

Ce modèle permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. [Bensid,N-2016]

La forme originale et les formes transformées ont été appliquées à la description et à la corrélation des données cinétiques d'adsorption.

L'intégration de l'équation (II.6) proposée par Blanchard, donne :

$$\frac{1}{n_{0-}n} - \alpha = Kt \qquad \text{(II.7)}$$

Après réarrangement cette l'équation devient :

$$\mathrm{n} = \frac{n_0 Kt + \alpha n_0 - 1}{Kt + \alpha} \qquad \text{(II.8)}$$

En considérant les conditions aux limites, n = 0 for t = 0, il s'ensuit que =1 / n_0., l'équation (II.8) peut être réarrangée en :

$$\mathrm{n} = \frac{n_0^2 Kt}{1 + n_0 Kt} \qquad \text{(II.9)}$$

En supposant que qt = n, qe = n_0 et k_2 =k, la forme non-linéarisée de l'expression du pseudo-second ordre, peut être obtenue comme suit :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec :

qe: la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

q_t : la quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

k_2: la constante de vitesse du pseudo second ordre (g/mg min)

L'équation du taux de la PSO, peut également être écrite sous la forme différentielle suivante :

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \qquad \text{(II.11)}$$

L'intégration de cette l'équation avec les conditions limites q_t=0 à t =0 et qe= qt à t=t prend la forme linéaire tel que décrit par l'équation (II.12):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \qquad \text{(II.12)}$$

Le traçage de 1/qt en fonction du temps t, donne une courbe linéaire avec une pente de 1/qe et une ordonnée à l'origine de $1/k_2\, qe^2$.

La forme non linéaire est représentée par l'équation (II.13)

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \qquad \text{(II. 13)}$$

Les différentes formes linéaires de l'équation de PSO donneront des valeurs différentes aux paramètres cinétiques et aux écarts introduits. Ainsi, la régression avec une forme non linéaire est considérée comme plus appropriée, ce qui est généralement représenté par l'équation (II.14)

La forme correspondante dans la catégorie des équations du programme SigmaPlot 11**"**Hyperbola equation, Single Rectangular, 2 Parameter'', est donnée par l'équation

$$y = \frac{ax}{b + x} \qquad \text{(II.14)}$$

Les paramètres correspondants sont :

y = qt, a = qe, b = $1/k_2$ qe, et x = t.

L'équation II.13 Peut-être mathématiquement considérée comme équivalente à ce type d'équation (II.15) [Moussout H-2018] :

$$g(x) = \frac{c^2.d.x}{c.d.x + 1} \qquad \text{(II. 15)}$$

En réécrivant l'équation (II.13) sous la forme de l'équation (II.15), on obtient l'équation (II.16) suivante :

$$q_t = \frac{q_e t}{(1/k_2 q_e) + t} \qquad \text{(II.16)}$$

On remarque que les équations (II.10) et (II.16) sont équivalentes.

II.2.2.3. Modèle de la cinétique du pseudo n ième ordre (PNO)

De nombreux chercheurs ont analysé les données cinétiques de différents systèmes d'adsorption par les équations PPO et PSO et ont comparé les résultats, y compris les paramètres cinétiques et les déviations. Certaines données sont mieux ajustées par l'équation PSO, d'autres par l'équation PPO.et d'autres, ne présentent aucune différence significative entre les deux équations.

Cependant, un ordre 1 ou 2 n'est pas le seul choix pour l'analyse cinétique. Il existe un ordre dans les modèles cinétiques d'adsorption, autre que 1 ou 2, qui peut exprimer les caractéristiques cinétiques. [Tseng R.L et al- 2014]

L'idée de l'équation de pseudo-n^{ième} ordre (PNO) a donc été suggérée [Leyva-Ramos, R- 2010]

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_n\,(q_e - q_t)^{\mathrm{n}} \qquad \text{(II.17)}$$

Avec :

qe: quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

qt: quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

k_n: constante de vitesse du pseudo n ^{iéme} ordre (kg $^{n-1}$ g^{1-n} min $^{-1}$)

L'intégration de l'équation (II.17) avec les conditions limites q_t=0 à t =0 et qe= qt à t=t prend la forme linéaire tel que décrit par l'équation (II.18):

$$(q_e - q_t)^{\,1\text{-n}} = (\mathrm{n}-1)k_n t + q_e^{1-n} \qquad \text{(II.18)}$$

Cette forme est la même que celle rapportée précédemment [Ozer.A-2007]. La forme non linéaire est représentée par l'équation (II.19)

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{[1+(n-1)q_e^{n-1}k_n t]^{1/(n-1)}} \qquad \text{(II.19)}$$

La forme correspondante dans la catégorie des équations, du programme SigmaPlot 11''Power equation, Modified Pareto Function'' est donnée par l'équation (II.20) [Simonin, J. P.-2016].

$$y = 1 - \frac{1}{(1+ax)^b} \qquad \text{(II.20)}$$

II.3 Aperçu historique sur le calcul fractionnaire

Le calcul fractionnaire (CF) peut être considéré comme un sujet ancien et pourtant nouveau. Il s'agit d'un sujet ancien parce que, partant de certaines spéculations de G.W. Leibniz (1695, 1697) et L. Euler (1730), il a été développé progressivement jusqu'à présent.

Ces origines remontent à la fin du 17-ième siècle, l'époque où Newton et Leibniz ont développé les fondements du calcul différentiel et intégral.

Le calcul fractionnaire est un nom pour la théorie des intégrales et des dérivées d'ordre arbitraire, qui unifie et généralise les notions de différenciation d'ordre entier et d'intégration n^{ième} [Podlubny. I -1999]

La première question qui a conduit au calcul fractionnaire était : Est-ce que la dérivée d'ordre entier $d^n(x)$ / peut être étendue à avoir un sens lorsque n est une fraction ? Plus tard, la question est devenue : n peut être n'importe quel nombre : Fractionnel, irrationnel ou complexe ? [Tellab. B-2018].

Alors n'existe-il vraiment rien entre $d^n f\ (x) / dx$ et $d^{n+1}(x) / dx^{n+1}$?. [Leulmi.F-2015]

Il faut remonter au 30 Septembre 1695 pour trouver dans une lettre de G.W. Leibnitz à G.A. L'Hôpital, la mention d'une différentielle fractionnaire $d^{1/2}(x)$.

Dès le 18 ème siècle, les prémices du concept de dérivation fractionnaire, c'est-à-dire d'un opérateur de dérivation de degré non entier, apparaissent dans des écrits de L. Euler de J.L. Lagrange et au début du 19 ème siècle, avec P.S. Laplace et N.H. Abel.

Les avancés les plus marquantes sont celle de J-Liouville dans ses multiples mémoires à l'école polytechnique entre 1832 et 1835. Puis la contribution de B. Reimann en 1847 faisant que les noms de ces deux mathématiciens restent attachés à la fameuse définition que nous rappellerons plus loin.

Les développements ont été nombreux depuis lors.

1695 : L'origine du calcul fractionnaire semble remonter à Leibniz.

1730 : Euler est le second grand mathématicien à aborder la question. Dans son article, [Mahdad A-2021] où il introduit sa célèbre fonction Gamma Γ qui généralise la factorielle (Γ (n + 1) = n!) ,il conclut en proposant une définition pour la dérivée d'ordre n.

Son cheminement est le suivant : pour $m, n \in \mathbb{N}$ avec $m \geq n$, on a tout d'abord

$$\frac{d^n}{\mathrm{d}x^n} x^m = \frac{m!}{(m-n)!} x^{m-n} \qquad (\mathrm{II}.21)$$

Grâce à sa fonction Gamma cette formule s'étend directement à une puissance m >0 :

$$\frac{d^n}{\mathrm{d}x^n} x^m = \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m-n+1)} x^{m-n} \qquad (\mathrm{II}.22)$$

Le terme de droite de l'équation (II.1) conservant un sens pour un réel n >0 (tel que n< m + 1), on peut donc le considérer comme une définition pour la dérivée d'ordre réel α>0 de la puissance réelle β >0 :

$$\frac{d^\alpha}{\mathrm{d}x^\alpha} x^\beta = \frac{(\beta+1)}{(\beta-\alpha+1)} x^{\beta-\alpha} \qquad (\mathrm{II}.23)$$

Notons ici qu'Euler ne considère en fait que des nombres rationnels (appelés aussi fractionnaires) et non des nombres réels. La dénomination actuelle de dérivée "fractionnaire" pour exprimer en fait une dérivée d'ordre réel pourrait donc trouver son origine historique dans ce travail.

1822 : Fourier, grâce à sa célèbre transformée, obtient une autre définition de la dérivée d'ordre réel. En composant la transformée de Fourier (réelle) d'une fonction f

avec sa transformée inverse, Fourier retrouve l'identité :

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha) \cos\left(p(x-\alpha)\right) d\alpha dp \qquad (\mathrm{II}.24)$$

Il remarque ensuite que la dérivée $n^{\text{ième}}$ ($n \in \mathbb{N}$) du terme en cos peut s'écrire comme :

$$\mathrm{d}^n/\mathrm{d}x^n = \cos\left(\mathrm{p}(\mathrm{x}-\alpha)\right) = \mathrm{p}^n \cos\left[\mathrm{p}\,(\mathrm{x}-\alpha)+\mathrm{n}\pi/2\right] \qquad (\mathrm{II}.25)$$

Le membre de droite garde un sens si on remplace n par u >0, ce qui permet de définir la dérivée d'ordre u de cos ($p(x-\alpha)$). En utilisant cette définition dans l'équation (II.24), Fourier obtient ainsi la dérivée d'ordre u >0 de f :

$$\frac{d\mu}{dx\mu}\frac{d\mu}{dx^\mu} f(x) = \frac{1}{2\pi} \iint_{-\infty}^{+\infty} f(\alpha)\, p\mu \cos\left[p\,(x-\alpha) + \frac{\mu p}{2}\right] d\alpha dp \qquad (\mathrm{II}.26)$$

1832-1837 : Liouville est le premier à étudier en détail le calcul fractionnaire, il a publié huit articles entre 1832 et 1837.Il a proposé la relation suivante

$$\frac{d^n}{dx^n} e^{\mathrm{a}x} = \mathrm{a}^n e^{\mathrm{a}x} \qquad (\mathrm{II}.27)$$

Pour $n \in \mathbb{N}$, il propose de l'étendre pour α >0, définissant ainsi la dérivée d'ordre α de e^{ax}. Par conséquent toute fonction pouvant s'écrire sous la forme :

$$f(x) = \sum_{K=0}^{\infty} C_k e^{\alpha} k^x \qquad (II.28)$$

Admet une dérivée d'ordre α >0 donnée par :

$$\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} f(x) = \sum_{K=0}^{\infty} C_k a_K^{\alpha} e^{\alpha} k^x \qquad (II.29)$$

Afin d'étendre cette définition à d'autres types de fonctions que (II.8), Liouville remarque que :

$$\forall \beta > 0, \forall x > 0, x^{-\beta} = \frac{1}{\Gamma(\beta)} \int_0^{\infty} u^{\beta-1} e^{-xu} du$$

À l'aide de l'équation (II.7), il trouve :

$$\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} x^{-\beta} = \frac{(-1)^{\alpha}}{\Gamma(\beta)} \int_0^{\infty} u^{\alpha+\beta-1} e^{-xu} du$$

Soit

$$\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} x^{-\beta} = \frac{(-1)^{\alpha} \Gamma(\alpha+\beta)}{\Gamma(\beta)} x^{-\alpha-\beta} \qquad (II.30)$$

Même si (II.29) et (II.30) concernent des exposants β différents, la limite β=0 est problématique. Par exemple, pour α= 1⁄2,

- Avec la définition d'Euler : $\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} x^0 = \frac{1}{\sqrt{\pi x}}$
- Alors qu'avec celle de Liouville : $\frac{d^{1/2}}{dx^{1/2}} x^0 = 0$

Ce paradoxe est en fait résolu si on utilise les définitions modernes des dérivées fractionnaires. On peut vérifier que la définition d'Euler correspond à la dérivée de Riemann-Liouville et celle de Liouville à sa propre version moderne.

Par exemple, pour 0 < α<1 et β>0,

$$\left(\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\right)_{Euler} x^{\beta} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_0^{\infty} (x-y)^{-\alpha} y^{\beta} dy \qquad (II.31)$$

$$\left(\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\right)_{Liouville} x^{-\beta} = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{x} (x-y)^{-\alpha} y^{-\beta} dy \qquad (II.32)$$

Comme il est signalé dans ces définitions, elles diffèrent en fait par les bornes de leurs intégrales, [Hilfer,R.- 2008].

1847 : À partir d'une généralisation de la formule de Taylor, Riemann propose une définition d'intégrale fractionnaire :

$$\frac{d^{-\alpha}}{dx^{-\alpha}}f(x) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_{\alpha}^{x}(x-y)^{\alpha-1}f(y)dy + \psi(x) \qquad (\text{II.}33)$$

Où $\psi(x)$ est une "fonction complémentaire".

1867-1868 : [Mahdad .A 2021] Grünwald puis Letnikov proposent de définir une dérivée fractionnaire comme limite de différences finies, par analogie avec la dérivée usuelle qui est la limite de la différence finie entre $f(x + h)$ et $f(x)$ divisée par h.

1869 : L'expression définitive de ce qui est maintenant appelé intégrale fractionnaire de Riemann apparaît pour la première fois dans le travail de Sonin [Mahdad .A 2021].
Pour une fonction complexe, en dérivant n fois la formule de Cauchy ($n \in \mathbb{N}$), on obtient :

$$f^{(n)}(z) = \frac{n!}{2\pi i}\int \frac{f(y)}{(y-z)^{n+1}}dz \qquad (\text{II.}34)$$

Sonin, en choisissant un chemin approprié d'intégration, généralise cette formule à n <0. Il Obtient finalement une définition de l'intégrale d'ordre α>0, que l'on notera par la suite $a^{\mathfrak{I}^{\alpha}}$

$$a^{\mathfrak{I}_x^{\alpha}} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_{\alpha}^{x}(x-y)^{\alpha-1}f(y)dy \qquad (\text{II.}35)$$

1892 : Heaviside énonce la première application concrète du calcul fractionnaire pour la résolution de l'équation de la chaleur unidimensionnelle :

$$\frac{\partial}{\partial t}T(x,t) = a^2\frac{\partial^2}{\partial x^2}T(x,t) \qquad (\text{II.}36)$$

La démarche d'Heaviside est loin d'être rigoureuse (elle ne sera justifiée qu'en 1919), mais fournit toutefois la bonne solution, il trouve que :

$$T(x,t) = T_0 exp\left(-axp^{\frac{1}{2}}\right)$$

Il suppose ensuite que $p^{1/2}T_0 = T_0/\sqrt{\pi t}$, ce qui correspond en fait à la dérivée d'ordre 1/2 de T_0

1917 : Weyl définit une intégrale fractionnaire adaptée aux fonctions périodiques.

1927 : Marchaud introduit une nouvelle définition de la dérivée fractionnaire :

$$D_{+}^{\alpha} f(x) = c \int_0^{\infty} \frac{\Delta_t^l}{t^{1+\alpha}} dt \qquad \text{(II.37)}$$

Où α>0, $l \in \mathbb{N}$ avec $l > \alpha$ et c'est une constante de renormalisation.

L'opérateur Δ_t^l est une différence finie d'ordre l (par exemple, $\Delta_t^l f(x) = f(x) - f(x - t)$). L'avantage d'une telle définition par rapport aux autres est qu'elle est moins restrictive quant à la régularité de f.

1928 : Hardy et Little wood étudient comment agit l'intégrale fractionnaire $a^{\mathfrak{I}_x^{\alpha}}$sur certaines classes de fonctions. En particulier, leur théorème majeur stipule que pour 0<α<1et 1<p< 1/α, $a^{\mathfrak{I}_x^{\alpha}}$est un opérateur borné de L^p dansL^q, où 1/q = 1/p-α.

1937 : Riesz cherche à donner un sens à l'intégrale fractionnaire pour des fonctions à plusieurs variables

Ce n'est que depuis les années 70 que la FC fait l'objet de conférences et de traités spécialisés. Pour la première conférence, le mérite revient à B. Ross qui, peu de temps après sa thèse de doctorat sur le calcul fractionnaire, a organisé la première conférence sur le calcul fractionnaire et ses applications à l'Université d'Oxford « Calculus and its Applications » à l'Université de New Haven en juin 1974, et en a édité les actes.

Pour la première étude complète et détaillée sur le calcul fractionnaire, le mérite en revient à K.B. Oldham et J. Spanier, qui, après une collaboration commune commencée en **1968**, ont publié en **1974** un livre consacré au calcul fractionnaire.

Cette collaboration entre un chimiste (Oldham) et un mathématicien (Spanier) dans le traitement des problèmes de calcul fractionnel dans le traitement des problèmes de transfert de masse et de chaleur , est une réussite. [Oldham K.B, Spanier.J, 1974]

En **1987,** l'énorme livre de Samko.S,Kilbas.A et Marichev.O, appelé aujourd'hui « Encyclopédie du calcul fractionnaire » , a été publié d'abord en russe, puis en anglais en **1993**.

De nos jours, la série de livres, revues et textes consacrés au calcul fractionnaire et à ses applications comprend plusieurs dizaines de titres et cette liste devrait encore s'allonger dans les années à venir.[Teneiro.M -2011]

Le calcul fractionnaire, en permettant des intégrales et des dérivées d'un ordre réel positif quelconque, peut être considéré comme une méthode d'analyse de l'évolution de l'environnement.

L'opérateur de dérivation $D = \frac{d}{dx}$, est maintenant très familier, la n^{ième} dérivée d'une fonction $f(x)$ notée $D^n f(x)$ est bien définie à condition que n soit un nombre entier positif.

Le calcul fractionnaire est la généralisation de la dérivée et l'intégrale à une opération fondamentale d'ordre non entier Nous utiliserons dans ce mémoire la notation proposée par Davis [Davis H.T-1936] à savoir ${}_aD_t^\alpha$ où, a et t sont les limites inférieure et supérieure respectivement de l'opérateur et et α l'ordre de l'opération, avec $\alpha \in R$, où α est un nombre réel positif (dérivation d'ordre fractionnaire) ou négatif (intégration d'ordre fractionnaire).

L'opérateur intégro- différentiel continu est définit comme suit [Leulmi,F – 2015]

$$ {}_aD_t^\alpha = \begin{cases} \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} & \alpha > 0 \\ 1 & \alpha = 0 \\ \int_a^t (d\tau)^{-\alpha} & \alpha < 0 \end{cases} $$

II.4 Fonctions spéciales du calcul fractionnaire

Certaines fonctions jouent un rôle très important dans la théorie du calcul différentiel d'ordre fractionnaire. Elles sont dites des fonctions spéciales. Ce sont la fonction Gamma, la fonction Bêta et la fonction Mittag-Leffler

II.4.1 La fonction Gamma

La fonction Gamma a été introduite par le mathématicien suisse Leonhard Euler (1707-1783). Plus tard, en raison de sa grande importance, elle a été étudiée par d'autres éminents mathématiciens comme Adrien -Marie Legendre (1752-1833), Carl

Friedrich Gauss (1777-1855), Joseph Liouville (1809-1882), et beaucoup d'autres. [Tellab,B – 2018]. Elle prolonge la fonction factorielle à l'ensemble des nombres complexes. [Lassoued,R – 2016]

La fonction Gamma d'Euler $\Gamma(\mathrm{x})$ est l'une des fonctions de base du calcul fractionnaire.

Elle est définie par l'intégrale suivante :

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} e^{-t} t^{x-1} \mathrm{dt} \qquad \mathrm{x} \in \mathbb{R}^+ \tag{II.18}$$

Avec $\Gamma(1) = 1$

Sa relation avec les factoriels est que pour tout nombre naturel n, nous avons :

$$\Gamma(n) = (n-1)! \tag{II.19}$$

La fonction Gamma satisfait l'équation fonctionnelle suivante :

$$\Gamma\,(x+1) = \Gamma(x)\;; \quad x \in \mathbb{R}^+ \tag{II.20}$$

Cela peut être montré à travers une simple intégrante par parties

$$\Gamma(x+1) = \lim_{b\to\infty} \int_0^b e^{-t} t^x dt = \lim_{b\to\infty} [-e^{-t}x] + \lim_{b\to\infty} \left[x \int_0^b t^{x-1} e^{-t} dt \right]$$

$$= x\Gamma\,(x) \tag{II.21}$$

En 1730, Euler généralise la formule : [Mahdad, A-2021]

$$\frac{d^n}{dx^n} x^m = \frac{m!}{(m-n)!} \tag{II.22}$$

En utilisant la formule suivante :

$$\Gamma(m+1) = (m)! \tag{II.23}$$

Nous obtenons

$$\frac{d^n}{dx^n} x^m = \frac{\Gamma(m+1)}{\Gamma(m-n+1)} x^{m-n} \tag{II.24}$$

La fonction Gamma est incomplète et la forme la plus généralisée de la fonction Gamma ; est donnée par :

$$\boldsymbol{\Gamma^*(v,t) = \frac{1}{\Gamma(v)t^v} e^{-x} x^{v-1} dx, \qquad Re \;\; v > 0} \tag{II.25}$$

II.4.2 La fonction Bêta

Dans de nombreux cas il est plus commode d'employer la fonction Bêta au lieu d'une certaine combinaison des valeurs de la fonction Gamma.

L'une des fonctions mathématiques les plus utiles dans le calcul fractionnaire

est la fonction Bêta. Sa solution est définie par l'utilisation de plusieurs fonctions Gamma. La fonction Beta est définie par une certaine partie intégrante.

Pour établir la relation entre la fonction Gamma et la fonction Bêta, la transformée de Laplace, est utilisée. Ceci donne la relation suivante : [Tellab,B-2018]

$$B(p,q) = \int_0^1 (1-u)^{p-1}u^{q-1}du = \frac{\Gamma(p)\Gamma(q)}{\Gamma(p+q)} \ , ou \quad p,q \ \in \mathbb{R}^+ \qquad (II.26)$$

II.4.3 La fonction Mittag-Leflller

Mittag-Leffler en 1903, a introduit dans le calcul fractionnaire, une autre fonction importante, qui porte son nom,. Elle représente la généralisation de l'exponentielle au calcul d'ordre non entier et joue un rôle important dans la résolution d'équations différentielles d'ordre fractionnaire.

On distingue deux types de fonctions de Mittag-Leffler : la fonction à deux paramètres et la fonction à un seul paramètre. La représentation à un paramètre de la fonction de Mittag-Leffler est définie sur tout le plan complexe par

$$E_\alpha(x) = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(\alpha k+1)} \qquad \alpha > 0 \quad x \ \in \mathbb{C} \qquad (II.27)$$

En particulier, lorsque α= 1/n, (n ∈ N\ {1}), la fonction $E_{1/n}(x)$ a la représentation suivante :

$$E_{1/n}(x) = \ e^{x^n}\left\{1 + n\int_0^x e^{-z^n}\left[\sum_{k=1}^{n-1}\frac{z^{k-1}}{\Gamma(k/n)}\right]dz\right\} \qquad (II.28)$$

La fonction de Mittag-Leffler généralisée (à deux paramètres) joue également un rôle trés important dans la théorie du calcul fractionnaire. Cette fonction pour x ∈ $\mathbb{C}$ et α, β > 0 est définie par : [Hammouche S -2012]

$$E_{\alpha,\beta}(x) = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(\alpha K+\beta)} \qquad \alpha > 0 \ , \ \beta > 0 \ , \ x \ \in \mathbb{C} \qquad (II.29)$$

Il peut être noté que quand α=1 et β=1 ;$E_{\alpha,1} = E_\alpha(x)$ on obtient :

$$E_{1,1}(x) = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{x^K}{\Gamma(K+1)} = \sum_{K=0}^{\infty} \frac{x^K}{K!} = e^x \qquad (II.30)$$

L'équation (II.30) peut être écrite en les termes de la fonction de Mittag-Lefler à un paramètre. Ce qui donne :

$$E_1(x) = E_{1,1}(x) = e^x \qquad (II.31)$$

Si on pose x = 0 dans l'équation (II.29), on obtient : $E_{(\alpha,\beta)}(0)=1$

II.4.4 La fonction d'erreur

En mathématiques, la fonction d'erreur (appelée aussi fonction d'erreur de Gauss) est une fonction entière utilisée en analyse. Cette fonction se note **erf** et fait partie des fonctions spéciales qui sont apparues au xix^{e} siècle comme solutions d'équations de la physique mathématique, particulièrement les équations aux dérivées partielles. La fonction Erreur est définie par l'intégrale suivante :

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt\,, \qquad z \in \mathbb{R} \tag{II.32}$$

La fonction Erreur Complémentaire notée $erfc$ est définie par :

$$\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{er}f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-t^2} \mathrm{dt} \tag{II.33}$$

Comme conséquences on a :

$$erf(0) = 0 \quad et \quad erf(1) = 1$$

II.5 Transformée de Laplace

Dans la théorie des systèmes, l'analyse des comportements dynamiques est souvent faite par le moyen d'une fonction de transfert. [Leulmi, F-2015]

Différentes approches ont été utilisées pour généraliser la notion de dérivation aux ordres non-entiers, tel que l'introduction des transformations de Fourier et de Laplace. L'avantage de la transformation de Laplace, qui est utilisée pour résoudre les équations différentielles, est que la plupart des opérations courantes sur la fonction f (t), telle que la dérivation (classique ou fractionnaire) ont une traduction plus simple par la transformée de Laplace **£ {f (s)}.**

De plus la transformation de Laplace tient compte des conditions initiales [Lassoued,R -2016].

La transformée de Laplace est un outil mathématique utilisé dans l'analyse des systèmes, et dans la résolution des équations différentielles.

L'idée principale derrière la transformation de Laplace, est que nous pouvons résoudre une équation (ou système d'équations), contenant des termes différentiels et intégraux en transformant l'équation en "*t*-espace" dans un "*s*-espace". La transformation de Laplace rend le problème beaucoup plus facile à résoudre en

convertissant l'équation différentielle en équation algébrique et il convient particulièrement d'adapter pour les équations différentielles avec les conditions initiales.

Dans ce chapitre, nous présentons la définition de la transformée de Laplace ainsi que ses propriétés. Nous calculerons la transformée de Laplace de l'intégrale fractionnaire et de la dérivée fractionnaire.

La transformée de Laplace d'une fonction f (t) d'une variable réelle t $\in \mathbb{R}^+ = (0 ; \infty)$ est définie par :

$$£\{f(t)\} = \int_0^\infty e^{-st} f(t)\mathrm{d}t = F(s)(s \in \mathbb{C}) \qquad (\mathrm{II}.34)$$

Nous utilisons la notation $£^{-1}\{F(s)\}$ pour désigner les transformées inverses de Laplace de F(s). En utilisant le calcul élémentaire de base, nous obtenons les transformées de Laplace de certaines fonctions

$$£(t^u) = \frac{\Gamma(u+1)}{s^{u+1}} \qquad u \geq -1$$

$$£(e^{\alpha t}) = \frac{1}{s-\alpha} \qquad \alpha \in \mathbb{R}, s \neq \alpha$$

$$£(\cos \alpha t) = \frac{s}{s^2+\alpha^2} \qquad \alpha \in \mathbb{R}$$

$$£(\sin \alpha t) = \frac{\alpha}{s^2+\alpha^2} \qquad \alpha \in \mathbb{R}$$

II.5.1 Propriétés de la transformée de Laplace

Si la transformée de Laplace de f(t) et g(t) existe, alors

(i) £ {f(t)+g(t)}= £ {f(t)} + £ {g(t)}

(ii) £ {cf (t)}= c£ {f(t)}, où (c) est une constante.

(iii) Si F(s) et G(s) sont la transformée de Laplace de f (t) et g (t) respectivement, puis £ {f(t) * g(t)}= F(s)G(s),

Où l'opérateur est un produit de convolution défini par :

$$f(t) * g(t) = \int_0^t f(t-z)g(z)dz \qquad (\mathrm{II}.35)$$

(iv) La transformée de Laplace du n la dérivée de la fonction f (t) est donnée par :

$$£\ f^{(n)}(t) = s^n F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-k-1} f^{(k)}(t)|\ t = 0 \qquad (\mathrm{II}.36)$$

Où n est un ordre entier.

Dans les deux sections suivantes, nous présentons la transformée de Laplace de l'intégrateur fractionnaire et sa dérivée

II.5.2 La transformée de Laplace de l'intégrale fractionnaire

L'intégrale fractionnaire de f (t) d'ordre α est :

$$D^{-\alpha}f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t (t-z)^{\alpha-1}f(z)dz, \qquad 0 < \alpha \leq 1 \quad (\text{II. } 37)$$

Cette équation est en fait un produit de convolution.

La transformée de Laplace sera donné par

$$£\{\mathrm{D}^{-\alpha}\,\mathrm{f(t)}\} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}£\left\{\int_0^t (t-z)^{\alpha-1}f(z)dz\right\} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\frac{\Gamma(\alpha)}{s^{\alpha}}£\,\{\mathrm{f\,(t)}\} = \mathrm{s}^{-\alpha}\,£\,\{\mathrm{f\,(t)}\} \quad (\text{II. } 38)$$

La transformée de Laplace de l'intégrale fractionnaire de certaines fonctions est la suivante :

$$£\{D^{-\alpha}\mathrm{t}^{\mathrm{u}}\} \quad = \frac{\Gamma(\mu+1)}{\mathrm{s}^{\mu+\alpha+1}} \qquad £\{D^{-\alpha}e^{\alpha t}\} \quad = \frac{1}{s^{\alpha}(s-\alpha)}$$

$$£\{D^{-\alpha}\,cos\,\alpha t\} \quad = \frac{1}{s^{\alpha-1}(s^2+\alpha^2)}$$

$$£\{D^{-\alpha}\sin\alpha\mathrm{t}\} \quad = \frac{\alpha}{\mathrm{s}^{\alpha}(\mathrm{s}^2+\alpha^2)}$$

II.5.3 La transformée de la dérivée fractionnaire

Nous rappelons que la dérivée fractionnaire de f (t) est :

$$D^{\alpha}f\left(t\right) = D^{n}[D^{-\,(n-\alpha)}f\left(t\right)] \qquad (\text{II.39})$$

Où n est le plus petit entier supérieur à α

Le calcul de la transformée de Laplace de $D^{\,\alpha}$f(t) est donné par :

$$£\{D^{\alpha}f(t)\} = £\{D^{n}[D^{-(n-\alpha)}f(t)]\} = s^{\alpha}£\{f(t)\}\sum_{(k=0)}^{(n-1)} s^{(n-k-1)}\,D^{(k-n+\alpha)}f(t)|\,t=0 \quad (\text{II. } 40)$$

Le tableau (II.1) donne un bref résumé de quelques transformées de Laplace utiles. Nous allons nous référer fréquemment à ce tableau le long de cette thèse, pour la résolution des équations

(a et b sont des constantes réelles avec a≠b, α, β>0 sont arbitraires).

Tableau II.1. Les transformées de Laplace

f(t)	$F(s)$
1	$\frac{1}{s}$
T	$\frac{1}{s^2}$
$\frac{t^{\alpha-1}}{\Gamma(\alpha)}$	$\frac{1}{s^{\alpha}}$
e^{at}	$\frac{1}{s-a}$
$\frac{1}{a-b}\left(e^{at}-e^{bt}\right)$	$\frac{1}{(s-a)(s-b)}$

II.6 Dérivées fractionnaires

Les **dérivées fractionnaires** sont des outils mathématiques. Elles font partie des analyses mathématiques élaborés à partir de la transformation de Fourier (lorsque l'opérateur agit sur une variable d'espace), ou la transformation de Laplace (lorsque l'opérateur agit sur la variable de temps).

On peut définir par le même procédé des intégrations fractionnaires.

Les dérivées fractionnaires et les intégrales fractionnaires sont difficilement distinguables, car contrairement aux dérivés newtoniennes classiques, une dérivée fractionnaire est définie via une intégrale fractionnaire [Ducharne,B-2021].

Les trois définitions les plus fréquemment utilisées pour la généralisation de la dérivée et l'intégrale fractionnaire sont la définition de Riemann-Liouville, la définition de Caputo et celle de Grunwald- Letnikov.

Pour mieux expliquer les deux premières définitions, considérons le schéma de principe de la figure (II.1) suivant. [Mansouri,,, R-2018]

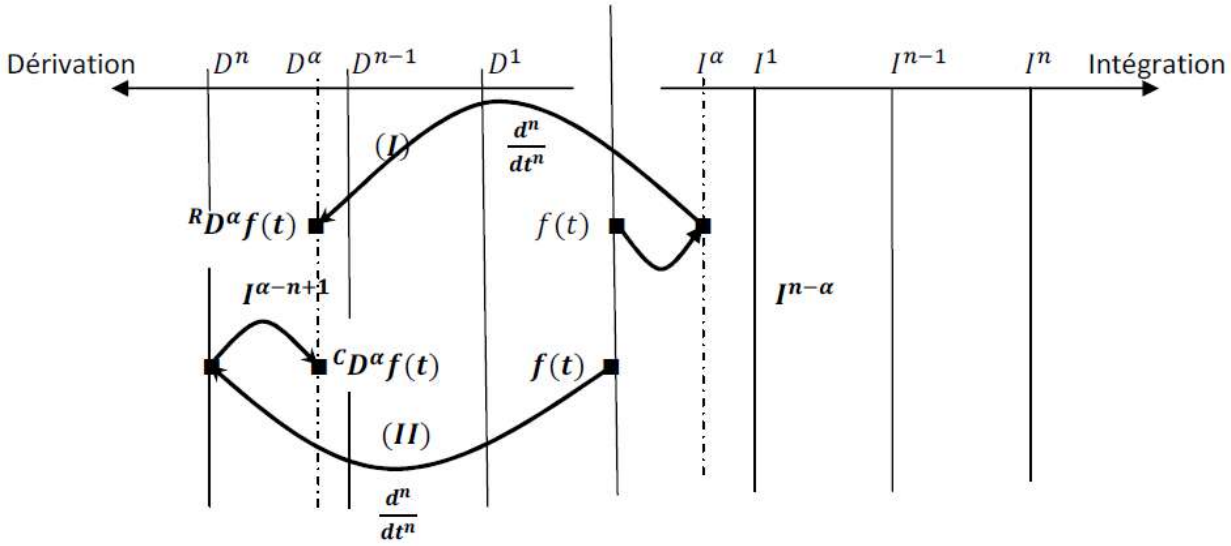


Figure II.1 Principe de généralisation de l'opération de dérivation à des ordres non entiers [Mansouri ,R-2018]

Avec :

n: un entier positif

f: une fonction localement intégrable définie sur $[t_0,\infty]$

La définition proposée par Caputo inverse l'ordre des opérateurs intégraux et dérivés avec la dérivée d'ordre non entier de Riemann-Liouville. La différence entre ces deux formulations est résumée dans les prochains paragraphes. [Capelas de Oliveira. E et al -2014]

Il est important de citer que la dérivée de Caputo est utile pour résoudre des problèmes où les conditions initiales sont faites dans la fonction et dans les dérivées respectives d'ordre entier.

II.6.1 Dérivée fractionnaire au sens de Riemann-Liouville

La dérivée fractionnaire au sens de Riemann-Liouville est la plus connue et la plus répandue (la première définition de Liouville est donnée en 1932 et son article le plus important est publié par Riemann, dix ans après sa mort).

La méthode de Riemann-Liouville est obtenue en deux étapes (chemin I) : [Cheballah.F 201]

- Intégrer d'abord la fonction *f(t)* à l'ordre non entier *n*-α.

- Dériver le résultat ainsi obtenu à l'ordre entier *n*.

Cette définition est basée sur la primitive ou intégrale $k^{ème}$ d'une fonction, qui peut naturellement s'étendre au réel β et lorsque ce réel est piégé entre (n-1) <α<n, on l'appelle dans ce cas la dérivée fractionnaire au sens de Riemann-Liouville. Une primitive k^{ème} (k∈ $\mathbb{N}^*$) de f(t) donnée par :

$$\boldsymbol{RL}_a D_t^{-k} f(t) = \frac{1}{(k-1)!}\int_a^t (t-\mathcal{T})^{k-1} f(\mathcal{T})\, d\mathcal{T} \qquad (\text{II.41})$$

S'étend naturellement aux réels β> 0, comme suit :

$$\boldsymbol{RL}_a D_t^{-\beta} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\beta)}\int_a^t (t-\mathcal{T})^{\beta-1} f(\mathcal{T})\, d\mathcal{T} \qquad (\text{II.42})$$

et la dérivation fractionnaire au sens de Riemann-Liouville d'ordre α> 0 s'obtient en posant -β = n-α

$$\boldsymbol{RL}_a D_t^{\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)}\frac{d^n}{dt^n}\int_a^t (t-\tau)^{n-\alpha-1} f(\tau)\, d\tau \qquad (\text{II.43})$$

II.6.2 Dérivée fractionnaire de Caputo

Comme la dérivée de Reimann-Liouville, la dérivée de Caputo (introduite en 1967) se base aussi sur le calcul de la k^{ème} intégrale d'une fonction, mais elle requiert que la fonction (t) et ses n dérivées successives soient nulles pour t ≤0, ce qui la rend plus restrictive que la dérivée de Riemann-Liouville.

Caputo a introduit une autre définition de la dérivation non entière, elle est aussi obtenue en deux étapes (chemin 2) [Dubois, F-2010] :

- Dériver la fonction *f*(t) à l'ordre *n* entier.
- Intégrer le résultat ainsi obtenu à l'ordre non entier α-*n*+1.

La dérivée fractionnaire d'ordre α de f, au sens de Caputo est définie par :

$$^{Cap}_a D_t^{\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(n-\alpha)}\int_a^t (t-\tau)^{n-\alpha-1} f(\tau)\, d\tau \qquad (\text{II.44})$$

2.6.2.1 Relation entre l'approche de Riemann-Liouville et celle de Caputo

Le théorème suivant établit le lien entre la dérivée fractionnaire au sens de Caputo et

celle au sens de Riemann-Liouville. [Khalouta, A-2019]

Soit $\alpha \geq 0$ avec $(n-1) < \alpha < n$, ($n \in N+$), et soit f une fonction telle que les dérivées fractionnaires de Riemann-Liouville et Caputo existent, alors

$$ {}^{Cap}_{a}D_t^{\alpha} f(t) = {}^{RL}_{a}D_t^{\alpha} f(t) - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{f^k(a)(t-a)^{k-\alpha}}{\Gamma(k-\alpha+1)} \qquad (II.45) $$

On en déduit que, si $f^k(a) = 0$ pour $k = 0\,;\,1\,;\,2\,;\ldots;\,n-1$, [Tellab, B-2018]

On aura : $$ {}^{Cap}_{a}D_t^{\alpha} f(t) = {}^{RL}_{a}D_t^{\alpha} f(t) \qquad (II.46) $$

La dérivée à l'ordre non entier d'une constante selon la définition de :

- Riemann-Liouville, est une fonction non nulle dépendant de la variable t.
- Caputo, est nulle .[Chebaallah -201]

$$ {}^{RL}_{a}D_t^{\alpha}\, c = \frac{c(t-a)^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \quad \text{et} \quad {}^{Cap}_{a}D_t^{\alpha}\, c = 0 \qquad (II.47) $$

II.6.3 Dérivée fractionnaire au sens de Grünwald - Letnikov

A la différence des deux premières définitions citées, la dérivée de Grünwald - Letnikov est basée sur la définition usuelle de la dérivation entière. [Oukacine S-2012]. (Elle a été proposée par Grünwald en 1867).

La dérivation d'ordre non entier au sens de Grünwald- Letnikov peut être obtenue par la généralisation au réel de l'intégrale et la dérivée d'ordre entier.

La dérivée fractionnaire au sens de Grünwald - Letnikov est définie par la relation suivante

$$ {}^{GL}_{a}D_t^{\alpha} f(t) = \lim_{h \to 0} \frac{1}{h^{\alpha}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{t-a}{h}\right]} (-1)^k \binom{\alpha}{k} f(t-kh) \qquad (II.48) $$

Où :h, désigne la partie entière et la notation $\binom{\alpha}{k}$, représente le binôme de Newton généralisé à des nombres réels. α est un nombre entier.[Oukacine S-2012]

Avec $$ \binom{\alpha}{k} = \frac{\alpha!}{k!(\alpha-k)!} = \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(k+1)\Gamma(\alpha-k+1)} \qquad (II.49) $$

On obtient la formule de Grünwald -Letnikov pour α > 0 non entier [Dubois F-2010], [Ducharne,B-2021]. :

$$ {}^{GL}_{a}D^{\alpha}_{t} f(t) = \lim_{h\to 0} \frac{1}{h^{\alpha}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(k-\alpha)}{\Gamma(k+1)\Gamma(-\alpha)} f(t-kh) \qquad (II.50) $$

2.7 Transformée de Laplace des dérivées fractionnaires

2.7.1 Transformée de Laplace de la dérivée fractionnaire de Riemann-Liouville

La transformation de Laplace de la dérivée d'ordre α, par rapport à t, de la fonction causale selon la définition de Riemann-Liouville est donnée par l'équation (II.43). L'utilisation de la transformée de Laplace de la dérivation d'ordre entier conduit à [Tellab B-2018]

$$ £\left[{}^{RL}_{a}D^{\alpha}_{t} f(t)\right] = s^{\alpha}F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{k}\left[{}_{a}D^{\alpha-k-1}_{t}\, f(t)\right]|t=0 \qquad (II.51) $$

avec (n - 1) < α < n

2.7.2 Transformée de Laplace de la dérivée fractionnaire de Caputo

La définition de la dérivée fractionnaire au sens de Caputo incorpore les conditions initiales de la fonction à traité, ainsi que ses dérivées entières.

La transformation de Laplace de la dérivée d'ordre α, par rapport à t, de la fonction f(t), selon la définition de Caputo est donnée par :

$$ £\left[{}^{Cap}_{a}D^{\alpha}_{t} f(t)\right] = s^{\alpha}F(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{\alpha-k-1}\left[{}_{a}D^{k}_{t}[f(t)]\right]|t=0 \qquad (II.52) $$

avec (n - 1) < α < n

2.7.3 Transformée de Laplace de la dérivée fractionnaire de Grünwald-Letnikov

La transformée de Laplace de la dérivé de Grünwald-Letnikov est donnée par l'équation suivante :

$$ £\left[{}^{GL}_{a}D^{\alpha}_{t} f(t)\right] = s^{\alpha}F(s) \qquad (II.53) $$

II.8. Etat de l'art sur la modélisation fractionnaire

L'élaboration d'un état de l'art sur la modélisation fractionnaire oblige à une question fondamentale : pourquoi le calcul fractionnaire est-il important ?

Jusqu'à une époque récente, le calcul fractionnaire était considéré comme une théorie mathématique, sans applications, mais au cours des dernières décennies, on a assisté à une explosion des activités de recherche sur l'application du calcul fractionnaire à des domaines scientifiques très diversifiés, notamment les mathématiques, la chimie, la physique, la biologie, la médecine, physique des polyméres, l'ingénierie et même la finance et les sciences sociales.

Plusieurs phénomènes physiques ont une description intrinsèque d'ordre fractionnaire et donc le calcul fractionnaire est nécessaire pour les expliquer. [Leulmi,F 2015]

Il faut savoir que la mémoire peut être définie comme une fonction continue du temps, ce qui implique que, le comportement futur des événements peut être prédit à partir du comportement des événements présents et passés.

L'objectif principal de l'application des propriétés de mémoire (memory formalism) est que de nombreux problèmes, de divers processus complexes du monde réel, ne peuvent pas être bien décrits, en utilisant des approches classiques. [Hashan,M-2020]

Au cours des dernières décennies, le domaine du calcul fractionnaire, a suscité un intérêt considérable de la part de nombreux chercheurs dans plusieurs domaines, pour décrire mathématiquement les phénomènes physiques réels, se produisant dans des systèmes complexes, car il fournit un excellent instrument pour la description des propriétés de mémoire, des différents matériaux et processus.

Ceci est l'avantage principal de la différentiation fractionnaire, en comparaison avec des modèles classiques d'ordre entier, dans lesquels ces effets sont négligés.

Le calcul fractionnaire peut être appliqué efficacement pour représenter les lois de diffusion anormale, la loi de puissance et les phénomènes de croissance ou de décroissance à longue] traîne [Hashan,M-2020]

L'avantage de la différentiation fractionnaire devient apparent pour la modélisation des propriétés mécanique et électrique des matériaux.

Les dérivées et intégrales d'ordre fractionnaire apparaissent également dans la théorie du contrôle des systèmes dynamiques lorsque le système de contrôle ou et le contrôleur sont décrit par une équation différentielle fractionnaire.

Il y a de plus en plus de preuves, que de meilleurs ajustements pour les données expérimentales sont obtenues, en utilisant le calcul fractionnaire dans de nombreux domaines de la science, de l'ingénierie et de la finance [Sprouse B.P- 2010],[Obembe A.D-2017]

Dans la partie qui suit, nous aborderons certains travaux effectués sur la modélisation fractionnaire, même si pour ce qui concerne la filtration membranaire, nous n'avons trouvé aucune application du calcul fractionnaire qui soit consacré à ce domaine.

Parmi les exemples utiles à rapporter, citons les cas illustratifs suivants :

- Certains chercheurs ont utilisé la notion de cinétique fractionnaire pour décrire la cinétique des dynamiques chaotique [Hashan.M et al 2020] ;
- Les dérivées fractionnaires ont été utilisées largement à la viscoélasticité des matières [Bagley.R.L et al 1991] [RossikhinY.A 1997] ;
- Les problèmes électromagnétiques peuvent être décrits en utilisant les équations intégrodifférentielles fractionnaires [Enghtea.N 1996], [Heaviside.O 1971] ;
- Les échauffements de la conductance comme un processus dynamique peuvent être modélisés aussi par des modèles d'ordre fractionnaire ;
- En économie, quelques systèmes de finance peuvent afficher une dynamique d'ordre fractionnaire ;
- En biologie, il a été déduit que les membranes des cellules de l'organisme biologique ont la conductance électrique d'ordre fractionnaire [G. Chen.G 2005] ;
- En traitement du signal et le traitement d'image [Hiller.R 200], pour l'analyse de systèmes dynamiques.

Simpson.R et al. 2012, ont présenté une étude de calcul fractionnaire comme outil mathématique pour améliorer la modélisation des phénomènes de transfert de masse dans le domaine de l'ingénierie alimentaire.

L'hypothèse qu'ils ont proposée, est que le processus de diffusion anormale, non fickien au sein des matiéres alimentaires, peut être caractérisé à l'aide d'une formulation de calcul fractionnaire. De solides preuves expérimentales et théoriques, existent actuellement, montrant que le processus de diffusion dans les matériaux alimentaires, s'écarte généralement du modèle de diffusion Fickien qui provient du déplacement de marche aléatoire des diffusants.

Ils ont analysé le cas de la diffusion de la nisine à 3% dans un biopolymère, le gel d'agarose, qui est un matériau non ordonné

En observant les résultats, il est possible de voir que l'approche fractionnée, représente mieux les données expérimentales le long de la courbe du profil de concentration, alors que le tracé obtenu en utilisant la loi de Fick n'a pas réussi à représenter ce qui est observé dans les dernières données expérimentales .Cela devient beaucoup plus visible en observant le tracé du logarithme de la concentration.

La représentation du profil de concentration pour un agent de diffusion dans un biopolymère, peut être améliorée en utilisant deux paramètres, l'ordre fractionnaire dans le temps b et la diffusivité fractionnelle dans le temps D_b.

Les profils de concentration fractionnée, ont été obtenus en utilisant la solution analytique pour l'équation de diffusion fractionnée dans le temps.

Raghavan 2012 a utilisé une intégrale frationnaire, pour unifier le formalisme de la mémoire avec la loi de Darcy.

Sierociuk.O et al. 2013, ont étudié la modélisation de transfert de chaleur dans un milieu hétérogène à l'aide du calcul fractionnaire. Ils ont présenté l'équation différentielle de la chaleur avec les conditions aux limites et ont déduit la relation entre le flux de la chaleur et la température dans la diffusion anormale.. La comparaison le modèle mathématique et l'expérience réelle montre une bonne concordance entre eux.

Vinnett.L et al. 2015, ont présenté une nouvelle approche pour décrire le taux de flottation basé sur le calcul fractionnaire. Le modèle proposé a été appliqué à plusieurs essais de flottation pour des lots de minerais de porphyre de cuivre et comparés aux modèles cinétiques classiques du premier ordre.

Le calcul fractionnaire est proposé comme méthodologie alternative pour représenter les taux de flottation. Le processus global y est caractérisé par un ordre de dérivé avec une constante de taux. Tous les cas présentent un ordre dérivé inférieur à 1 avec des valeurs de 0,60 à 0,95. Ce qui est lié à une réponse de flottation retardée au début du processus. L'approche proposée a montré des avantages significatifs par rapport aux modèles à deux paramètres.

Raghavan et Chen .2015, ont modifié la loi de Darcy , en utilisant la dérivée fractionnaire de Caputo ,pour modéliser le fluide anormal horizontal à travers un réservoir fracturé.

Deseri et Zingales. 2015, ont introduit,la dérivée fractionnaire de Caputo pour considérer les changements dans les propriétés de la matrice fluide avec le temps. Le flux est lié à la dérivée fractionnaire et à l'intégrale fractionnaire, respectivement pour l'augmentation et la diminution de la loi de puissance des propriétés physiques des milieux,

Alaimo et Zingales. 2015, ont étudié la diffusion d'un fluide newtonien à travers un milieu poreux fractal. Les auteurs ont modifié l'équation de Hagen-Poiseuille en utilisant la dérivée fractionnaire RL pour introduire la fonction de mémoire.

Wei S et al (2015) on**t** étudié le mécanisme de transport par diffusion anormale des ions chlorure, dans les structures en béton, ce qui est l'une des principales raisons qui affectent la durabilité de ces structures.

En tant que matériau poreux typique, le béton est inégal et anisotrope, et donc la loi de diffusion idéale de Fick n'est plus applicable pour décrire le comportement de diffusion des ions chlorure dans le béton. De plus, en raison de l'hydratation continue du liant de ciment, les propriétés géométriques, physiques et chimiques du béton changent avec le temps.

Ainsi la diffusion des ions chlorure dans le béton devrait également dépendre du temps. L'effet de liaison au chlorure du béton fait que le processus de diffusion présente une certaine dépendance à la concentration. Par conséquent, la loi de Fick traditionnelle ne peut pas refléter ces caractéristiques de diffusion anormales dans des milieux aussi complexes.

La dérivée fractionnaire est souvent introduite dans les modèles d'équations différentielles pour décrire la diffusion anormale des particules dans les milieux complexes. Ainsi et sur la base des caractéristiques de transport et compte tenu de l'avantage de la dérivée fractionnaire, Wei et al , ont établis un modèles de dérivées fractionnaires (TFD) pour décrire la diffusion anormale des ions chlorure.

Un autre modèle a été étudié à savoir le modèle (PL). Pour étudier la validité de leurs modèles , les résultats numériques obtenus, ont été comparés aux données expérimentales de l'article de [Thomas, M., et Bamforth P.B-1999] , récoltés sur des échantillons d' éprouvettes de béton OPC et de béton de cendres volantes, exposées à un environnement marin pendant six durées différentes(6 mois ,1 2,3,6 et 8 ans).
Il est à noter que l'ordre p de la dérivée fractionnaire dans les modèles proposés, caractérise le taux de pénétration des chlorures dans le béton. Les résultats prédits par le modèle TFD sont plus conservateurs et plus sûrs que ceux du modèle PL couramment utilisé.

Les chercheurs ont enfin trouvé que la vitesse de pénétration du chlorure varie de manière significative avec l'ordre fractionnel p, dans le modèle temporel-fractionnel TFD établi. Plus p est grand, plus le taux de pénétration des chlorures est élevé et plus la durée de vie sans corrosion des structures en béton est courte.

Qinghua.L et al. 2015,[Qinghua.L et al. 2015] ont caractérisé les phénomènes de séchage des matériaux poreux à base de ciment à l'aide d'un modèle cinétique fractionnaire qui est représenté par une fonction avec deux paramètres : l'indice d'ordre *n* et l'indice de temps fractionnaire α.

Le béton, largement utilisé dans la construction de nombreuses structures exigeantes (routes, ponts, barrages, etc.), présente une durabilité qui dépend fortement de la quantité d'eau interstitielle et un processus de séchage complexe et instable du fait des transferts de chaleur et de masse, qui sont fortement affectés par la température de séchage.

L'utilisation de dérivées fractionnaires en temps a été justifiée par plusieurs études qui ont montré que les matériaux poreux peuvent être caractérisés en ce qui concerne les comportements superdiffusifs et subdiffusifs, en utilisant seulement des ordres fractionnaires temporels.

Qinghua Li et al ont donc appliqué dans leur étude un modèle de diffusion anormale pour prédire le séchage en continu d'échantillons de béton qui ont été séchés à différentes températures, à savoir 60°C, 85°C, 105°C, 120°C et 150°C, pour obtenir le critère d'état sec du béton. Le fait que le coefficient de vitesse de séchage varie avec le degré de saturation d'humidité relative, suggère que l'élimination de l'eau des solides poreux à base de ciment est un processus complexe**.**

Les modèles de séchage cinétique fractionnaire et classique ont été alors utilisés, pour interpréter les données expérimentales de séchage des pâtes et mortiers de ciment Les résultats ont montré que les valeurs obtenues à l'aide du modèle cinétique fractionnaire étaient en meilleur accord avec les données expérimentales, que les valeurs obtenues à l'aide des autres modèles sélectionnés.

Choudhary. 2016, a étudié l'équation de diffusion de fluide basée sur la dérivée fractionnaire généralisée représentant un écoulement diphasique (huile-eau).

Sun et al. 2017, ont comparé quatre modèles fractals et à dérivation fractionnaire, afin de vérifier l'efficacité de ces modèles pour caractériser la diffusion anormale transitoire. Ils ont constaté que la méthode de diffusion fractionnelle d'ordre variable est la plus efficace pour saisir la transition rapide entre les états diffusifs.

L'objectif de la recherche conduite par **Ramírez .C et al. 2017**,[Ramírez .C et al.-2017] était d'évaluer le mécanisme de diffusion basé sur la deuxième loi de Fick et la diffusion anormale, en modifiant les conditions opératoires de séchage température (T) et humidité relative (HR) sur des tranches de pomme (cv. Granny smith).

Le séchage a été effectué à des températures de 30 °C, 40 °C, 50 °C et des taux d'humidité de 30 %, 50 %, 70 %. Les courbes de séchage ont été analysées pour déterminer la diffusion effective (Deff) en utilisant deux méthodes : la deuxième loi de Fick et le modèle de diffusion anormale basé sur l'approche du calcul fractionnaire. Leurs résultats ont permis d'obtenir un meilleur ajustement des données de séchage au modèle de diffusion anormal, qui correspondait mieux aux données expérimentales en révélant un comportement super diffusif ($\alpha > 1$).

Par conséquent, les valeurs de Deff ont été estimées à l'aide du modèle de diffusion anormale avec α = 1,735. Le calcul fractionnaire permet de mieux représenter mathématiquement, la diffusion anormale de solutés, dont les mouvements peuvent être plus rapides ou plus lents que ceux postulés dans la deuxième loi de Fick, en raison de la structure des aliments.

Belhamiti .O et Absar.B. 2017, [Belhamiti .O et Absar.B. -2017] ont engagé une étude dont le but était de développer une nouvelle approche dans la modélisation et la simulation, d'un système de dessalement par osmose inverse, en utilisant des équations différentielles fractionnaires, au sens de Caputo.

Pour résoudre les équations du transfert de masse, la méthode numérique utilisée , est celle des ondelettes de Legendre ,associée à la technique de découplage et de quasi-linéarisation a été appliquée.

La comparaison des prédictions du modèle, avec les résultats expérimentaux, révèle qu'il existe un accord raisonnable entre eux. Les résultats de la simulation révèlent que le modèle fractionnel peut être considéré comme plus efficace que le modèle classique.

Ren et Liu. 2018, ont développé une approximation par différences finies d'ordre supérieur pour l'équation de sous diffusion fractionnelle basée sur le temps en utilisant le concept de la dérivée fractionnelle de Caputo.

Asemu.A et al. 2019, [Asemu.A et al. -2019] ont étudié les caractéristiques de séchage de grains de maïs, fraîchement récoltés, dans un séchoir à bulles solaire, nouvellement conçu, qui présente une technologie de séchage des grains, durable et plus économique, car il a été constaté qu'il y avait un pourcentage élevé de perte de grains après récolte en raison de la méthode traditionnelle de séchage au soleil, après le stade de maturité de la plante. Le séchage solaire est une bonne option pour réduire les pertes et produire des grains de bonne qualité après la récolte.

Les performances du séchoir ont été testées à des charges d'échantillon de 10,87 kg/m ^{2} (couche mince), 16,3 kg/m ^{2} (couche moyenne) et 21,74 kg/m ^{2}(couche épaisse) dans deux conditions de mélange, à des intervalles de 2 et 3 heures.

Les variétés de maïs BH-540 et BH-660 à une teneur en eau de 22 à 29 % (wb) ont été utilisés. Une élévation de la température d'environ 30°C a été enregistrée dans le séchoir par rapport à l'air ambiant. Les données expérimentales sur la couche mince ont été ajustées aux modèles de séchage et l'ajustement de qualité de chaque modèle a été évalué à l'aide des critères statistique (RMSE et R^2).

Les modèles d'approche de diffusion ont donné une meilleure prédiction pour les variétés et les conditions de mélange. La deuxième loi de Fick et les modèles de diffusion anormale ont été considérés pour le calcul de la diffusion effective (D_{eff}). Le mécanisme de diffusion anormale correspondait mieux aux données expérimentales que la deuxième loi de Fick et montrait un comportement *sous*- diffusif ($\alpha < 1$).

Gu et al. 2019, ont utilisé le concept du calcul fractionnaire pour dériver un modèle de diffusion fractionnaire pour évaluer la performance des puits horizontaux fracturés dans un réservoir de gaz étanche.

Mahdad. A et al 2021,[Mahdad. A et al- 2021] ont collectés une base de données à partir de divers articles scientifiques, couvrant différents produits agricoles, de diverses épaisseurs pour les échantillons traités (feuilles de Menthe, pourpier purslane, tomate, pomme, marc de carotte) sous différents modes de séchage et à différentes températures. Pour chacun des produis étudiés, ils ont mené une étude comparative, entre la solution analytique et fractionnaire de la première et la deuxième loi de diffusion de Fick, pour modéliser le processus de séchage solaire.

Le séchage y est abordé comme une opération unitaire importante dont le rôle consiste à réduire la teneur en eau des produits traités, dans le but de neutraliser les activités bactériennes et les champignons pouvant se développer sur eux.

Pour modéliser le phénomène de séchage, Mahdad. A et al, ont utilisé la transformée de Laplace et la transformée inverse de Laplace, pour obtenir la solution en fonction de deux paramètres : l'indice d'ordre n et l'indice de temps fractionnaire α de la loi de Fick.

Les performances des modèles sélectionnés ont été effectuées en utilisant le coefficient de détermination (R^2) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE). Les résultats ont montré que le phénomène de diffusion anormale, pendant le processus de séchage, était mieux décrit par le modèle d'ordre fractionnaire.

II.9.Techniques de modélisation par intelligence artificielle

L'intelligence artificielle (IA, ou AI en anglais pour *Artificial Intelligence*) est en réalité une discipline jeune d'une soixantaine d'années, qui réunit des sciences, théories et techniques (notamment logique mathématique, statistiques, probabilités, neurobiologie computationnelle et informatique) et dont le but est de parvenir à faire imiter par une machine les capacités cognitives d'un être humain.

L'IA est présente dans notre quotidien et est maintenant utilisée dans la plupart des domaines scientifiques. C'est une science interdisciplinaire aux approches multiples D'abord simple concept d'informatique théorique, l'intelligence artificielle a pu se développer grâce à l'augmentation de la puissance de calcul des ordinateurs

L'IA repose sur l'utilisation d'algorithmes qui traitent des données.

L'IA est un ensemble d'algorithmes conférant à une machine des capacités d'analyse et de décision, lui permettant de s'adapter intelligemment aux situations, en faisant des prédictions à partir de données déjà acquises.

Un algorithme est une suite d'instructions qui permettent de résoudre des problèmes et d'accomplir des tâches complexes. Cette série d'étapes permet de transformer une information d'entrée (input) en un résultat utile (output). Les algorithmes développés dans le domaine de l'IA permettent de réaliser des fonctions.

L'IA trie donc de l'information, la stocke, la compare, opère des traitements statistiques et peut en permanence "améliorer" ces opérations et les affiner.

Nous avons assisté ces dernières années à une croissance très rapide des travaux utilisant les méthodes d'optimisation. Cette tendance peut être observée dans tous les domaines de la science

Le terme « optimisation » fait souvent référence aux procédures de conception ou de décision, aussi parfaite, fonctionnelle ou efficace que possible.

En mathématiques, statistiques et de nombreuses autres sciences, l'optimisation mathématique est le processus consistant à trouver la meilleure solution à un problème à partir d'un ensemble d'alternatives.

La modélisation, permet de déterminer le modèle du procédé qui sera utilisé pour prédire son comportement futur, diagnostiquer ses évolutions de fonctionnement ou synthétiser son régulateur ou sa loi de commande [Rebouh S, 2015].

En général, il n'y a pas de méthode idéale et cela dépend de la forme de la fonction à étudier et du type de problème à analyser. La plupart des problèmes en physique et en ingénierie, peuvent être représentés sous la forme de systèmes non linéaires.

Dans la nature, il existe une autre forme d'intelligence – collective celle-là - comme les êtres multicellulaires simples, les colonies d'insectes sociaux, les sociétés humaines. Ces sources d'inspiration montrent qu'une forme d'intelligence supérieure peut résulter de l'activité corrélée d'entités plus simples.
Dans les systèmes artificiels, ce champ porte le nom d' « IA distribuée » ou de « systèmes multi-agents », que nous englobons ici dans le terme d'« intelligence artificielle collective » (IAC). La distribution du contrôle est la principale caractéristique d'une deuxième génération de systèmes dans lesquels une seule entité n'a pas le contrôle des autres et ne possède pas une vue globale du système [Rebouh.S – 2015].

Un essaim est tout simplement un ensemble d'agents auto organisationnels capables d'exécuter une résolution distribuée de problèmes [M. Dorigo et al, 2004].
Les systèmes biologiquement inspirés ont gagné une très grande importance ces dernières années pour développer de nouvelles technologies tirant profit des exemples offerts de la nature. Les phénomènes sociaux bien qu'ils se composent des individus simples avec des capacités limitées, présentent un comportement collectif intelligent, qui émerge par auto-organisation, tel que le cas des insectes sociaux.
Ces systèmes fournissent des techniques très importantes pouvant être servies dans le développement des systèmes de l'intelligence artificielle distribuée [Hassas.S et al, 2006].

II.9.1. Les techniques d'optimisation

Pour l'optimisation des paramètres d'un modèle mathématique ordinaire ou fractionnaire, il existe plusieurs algorithmes mathématiques, qui recherchent un point ou un ensemble de points dans l'espace de recherche (domaine de définition de la fonction objectif) [Huynh D.C -2012], qui satisfont l'ensemble des contraintes et qui maximisent

ou minimisent, c'est-à-dire, qui trouvent le point de ce domaine de définition, qui réalise «la meilleure valeur » d'une fonction réelle , que l'on appelle : fonction objectif (qui définit le but à atteindre) [Hachimi H-2013].

Pour ce faire, la manière la plus élémentaire de procéder, ce que certains auteurs appellent une « recherche triviale », consiste à évaluer la fonction objectif sur l'ensemble des points de l'espace de recherche puis retenir la meilleure position ainsi trouvée [Rezazi S-2017]

Les techniques d'optimisation sont nombreuses et on peut les classer en deux catégories, selon qu'elles incluent ou non l'aspect aléatoire : [Betka A.-2019] (Figure II.2)

- les techniques déterministes (exactes), permettant de trouver le point optimum sans pour autant avoir à évaluer la fonction objectif sur l'ensemble du domaine de recherche. Cependant, dans un bon nombre de cas pratiques, ces méthodes dites exactes se révèlent inefficaces et ce généralement parce qu'elles demeurent trop lentes vis-à-vis de l'espace de recherche beaucoup trop vaste.
- les techniques non-déterministes (approchées) employées quand les méthodes exactes, échouent à résoudre un problème d'optimisation, ou quand elles nécessitent un temps de calcul très élevé.

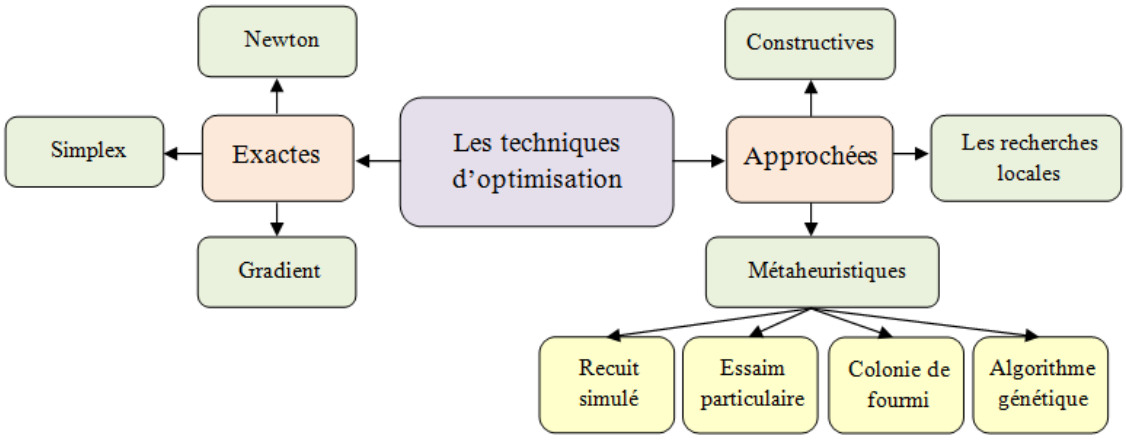


Figure II.2. Classification des techniques d'optimisation [Betka.A .2019].

Les algorithmes d'optimisation s'utilisent aussi en de nombreux problèmes, pour trouver les zéros de fonctions, pour minimiser la distance entre des points de mesure et une courbe (moindres carrés), intersections de fonctions et pour résoudre des systèmes d'équations à une ou plusieurs variables.

Le logiciel MATLAB qui a une série d'algorithmes déjà implémentés, a été utilisé au cours de notre étude, afin de modéliser le procédé de filtration membranaire.

Le modèle ordinaire est une équation non linéaire à plusieurs variables. Il peut être résolu par la méthode des moindres carrés.

La méthode des moindres carrés, indépendamment élaborée par Legendre et Gauss au début du xix^{e} siècle, permet de comparer des données expérimentales, généralement entachées d'erreurs de mesure, à un modèle mathématique censé décrire ces données**.** L'algorithme de Gauss-Newton est une méthode de résolution des problèmes de moindres carrés non linéaires. Cet algorithme est utilisé pour ajuster un modèle en minimisant la somme des carrés entre les observations et les prévisions du modèle.

L'algorithme de Levenberg-Marquardt, ou algorithme LM, permet d'obtenir une solution numérique au problème de minimisation d'une fonction, souvent non linéaire et dépendant de plusieurs variables. L'algorithme repose sur les méthodes derrière l'algorithme de Gauss-Newton et l'algorithme du gradient L'algorithme fut développé par Kenneth Levenberg en 1944, puis publié par Donald Marquardt en 1963.

II.9.2. Les techniques métaheuristiques

Les techniques approchées ou heuristiques procurent une solution approchée

Les métaheuristiques sont des heuristiques plus poussées, le terme métaheuristique a été inventé par Fred Glover en 1986 [Betka.A -2019], il est composé en deux mots : ''heuristique'' qui signifie ''trouver'' et le suffixe ''méta'' qui signifie ''au-delà'' ou encore ''dans un niveau supérieur''. La principale qualité de ces méthodes est qu'elles sont adaptables à un grand nombre de problèmes d'optimisation.

Les métaheuristiques sont des algorithmes d'optimisation aléatoires, conçus pour résoudre les problèmes d'optimisation difficiles. Elles ont été utilisées avec succès dans des applications diverses grâce à leur simplicité et robustesse. [Betka.A -2019].

Elles sont souvent inspirées par des phénomènes de la nature.

La liste des techniques métaheuristiques est assez large, ces dernières pouvant être classées de plusieurs manières, selon le nombre de solutions qu'elles offrent, selon l'historique de recherche ou selon l'inspiration.

II.9.2.1. Optimisation par essaim particulaire (PSO)

Selon le classement des métaheuristiques par l'inspiration, on trouve les algorithmes d'intelligence en essaim (SI : Swarm intelligence), qui sont inspirés par l'intelligence sociale et le comportement collectif des animaux vivant en groupes (figure II.3). .

Ils se basent sur la modélisation mathématique et informatique des phénomènes biologiques rencontrés en éthologie (étude scientifique du comportement des espèces animales, y compris l'humain, dans leur milieu naturel) [Betka.A .2019].

L'algorithme de la libellule (Dragonfly algorithm : DA) en fait partie.

L'optimisation par essaim particulaire (PSO) fut inventée fortuitement en 1995 par Russel Eberhart (ingénieur en électricité) et James Kennedy (psychologue social et statisticien) qui, à l'époque, travaillaient ensemble sur la simulation d'interactions sociales entre insectes.

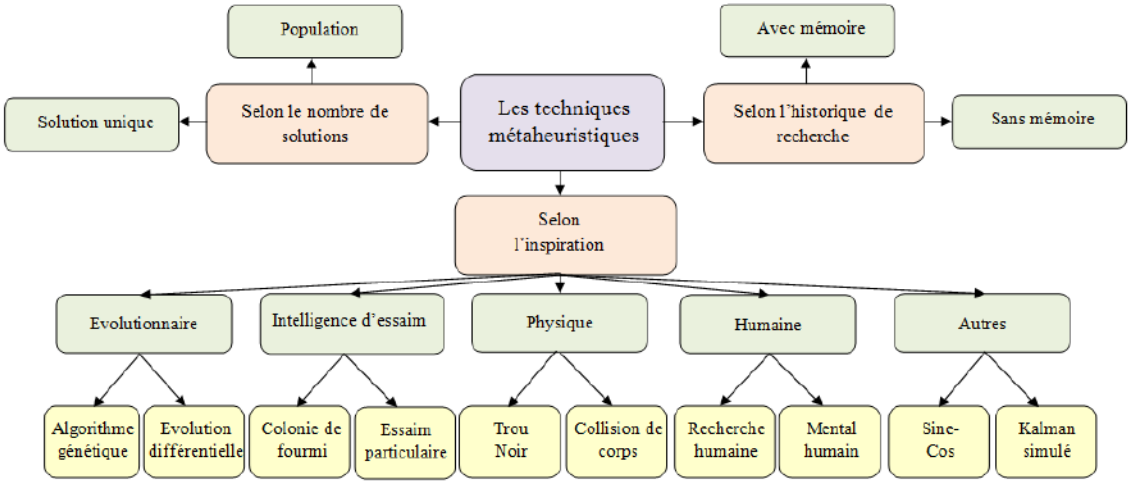


Figure II.3. Classification des techniques métaheuristiques [Betka.A -2019].

Fondamentalement, le fonctionnement du PSO est assez simple : à chaque itération, l'algorithme va évaluer la fonction en un point différent de l'espace de recherche.

La subtilité de l'algorithme PSO consiste alors en les règles assez simples sur lesquelles il s'appuie pour effectuer le choix des nouvelles positions d'évaluation, d'itération en itération, et ce, de manière à ce que petit à petit, ces positions aient une bonne chance de converger toutes vers l'optimum recherché [Rezazi S-2017]

Lors de l'initialisation de la recherche, le choix des positions envisagées se fait aléatoirement. L'idée est alors d'associer, à chacune de ces positions ce que l'on appelle «une particule», une vitesse.

Ensuite, à chaque itération, l'algorithme va faire se déplacer les particules dans l'espace de recherche. Chaque particule possède ainsi une position courante et le choix des prochaines positions d'évaluation, de la fonction objectif, se fait par le biais du déplacement de ces particules.

Les particules sont décrites par leurs propriétés ayant deux caractéristiques: position et vitesse. La position de chaque particule représente un point dans l'espace de recherche, qui est une solution possible du problème d'optimisation et la vitesse est employée pour designer la direction vers une nouvelle position. Les propriétés des particules changent à chaque itération. Elles sont mises à jour par des équations [Rezazi S-2017].

II.9.1.2. L'algorithme de la libellule ou dragonfly algorithm (DA)

L'algorithme de la libellule ou « Dragonfly algorithm (DA) » a été développé en 2015, par Seyedali Mirjalili pour résoudre les problèmes d'optimisation mono-objectifs, discrets, et à multi-objectifs, [Mirjalili, S. 2016].

Une version des algorithmes SI, à savoir l'algorithme de la libellule (DA), est utilisée pour optimiser les paramètres cinétiques, des expressions des taux de vitesse, via l'ajustement des données expérimentales et de modélisation [Najari .S et al 2020]

L'inspiration principale du DA provient du mécanisme statique et dynamique de grouillement des libellules dans la nature. Les deux phases du processus d'optimisation, l'exploration et l'exploitation sont conçues en modelant l'interaction sociale des libellules et leur navigation, en recherchant la nourriture et en évitant les ennemis [Benimam. H-2020].

Les libellules se déplacent en essaim, pour deux raisons. La première raison est de chasser et la deuxième raison est de se mouvoir. La chasse est appelée, essaim statique (alimentation) et le mouvement est appelé, essaim dynamique (mouvement).

Dans un essaim immobile, quelques libellules forment un gang dans un espace restreint pour chasser d'autres proies volantes comme les moustiques et les papillons.

En essaim mobile, un grand nombre de libellules forment un gang pour migrer dans une direction particulière au-dessus de l'espace élevé.

La principale motivation de l'algorithme de la libellule vient de la nature d'essaimage statique et dynamique. Ces paires d'essaim de nature statique et dynamique, sont identiques aux étapes principales des méta-heuristiques de test d'optimisation : expédition et exploitation.

L'essaim statique est considéré pour la phase d'exploration et l'essaim dynamique est considéré pour la phase d'exploitation. Ces paires de phases sont exécutées de manière algorithmique, pour le problème de répartition de la puissance réactive [Palappan A.et al-2018].

L'algorithme (DA) est basé sur cinq facteurs qui sont : séparation, alignement, cohésion, attraction à la nourriture et distraction de l'ennemi [Mirjalili S.-2016].

1. Séparation : Les libellules s'évitent l'une l'autre en raison de la collision en position stationnaire du voisinage.
2. Alignement : La vitesse de chaque libellule est coordonnée avec celle d'une autre libellule du voisinage.
3. Cohésion : Les libellules volent vers le point médian du groupe du voisinage.
4. Pour la survie de tout essaim, on considère que les principes de base sont de capter les sources de nourriture et de les détourner de l'attaquant. Sur la base de ces deux natures, la mise à jour de la position de chaque essaim est présentée dans la figure (II.4)

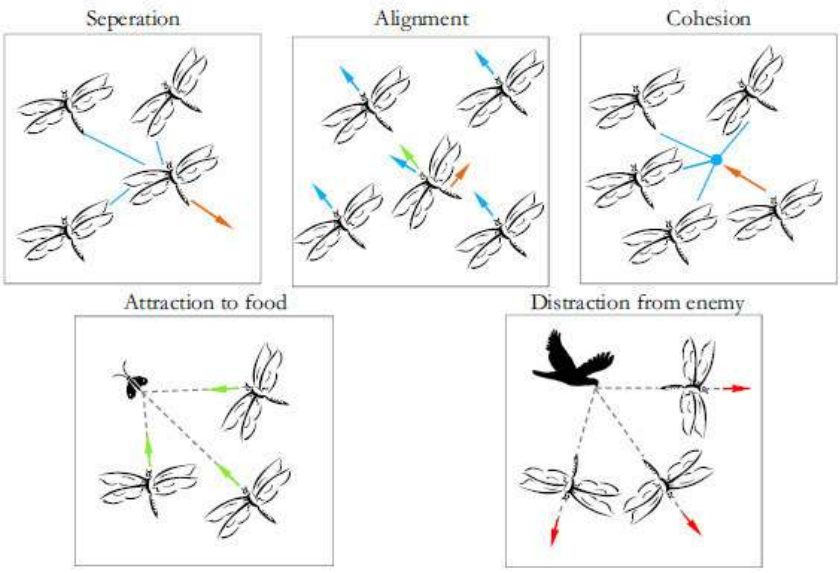


Figure II.4. Mécanisme statique et dynamique de grouillement des libellules dans la nature [Mirjalili S.- 2016].

II.10. Conclusion

Dans ce deuxième chapitre, le développement de la théorie du calcul fractionnaire, à travers le temps, a été brièvement exposé.

Les définitions élémentaires et notions de base relatives au calcul fractionnaire telles que : les fonctions spéciales, la transformée de Laplace, la dérivation fractionnaire au sens de Rieman- Liouville, Caputo et Grunwald- Letnikov, etc. ont été introduites, pour mieux comprendre le passage aux dérivées fractionnaires.

Une brève synthèse de différents travaux, effectués dans différents domaines de recherche, a été exposée, pour montrer l'importance de l'application du calcul fractionnaire, dans la représentation de divers phénomènes réels complexes.

Enfin, plusieurs techniques d'optimisation mathématique, utilisées pour déterminer les valeurs des paramètres des modèles ordinaires et fractionnaire ont été décrites, en particulier l'algorithme de la libellule ou le Dragonfly algorithme (DA), engageant le travail que nous avons effectué dans la modélisation fractionnaire de la cinétique du colmatage par adsorption telle que présentée dans le chapitre III.

Chapitre III
Modélisation de la filtration membranaire

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux modèles de simulation de la cinétique du phénomène de colmatage par adsorption, dans le procédé de la filtration membranaire. La première modélisation est d'ordre ordinaire et la deuxième se base sur le calcul fractionnaire. L'analogie avec la dérivation entière introduit plutôt à adapter la définition de Caputo, particulièrement pour la modélisation de phénomènes physiques pour lesquels il est facile de donner un sens aux conditions initiales. [Chebaallah F -201]

Plusieurs cas ont été traités regroupant différents types de filtration, avec différentes compositions chimiques des membranes, divers types de solutés et sous différentes conditions opératoires.

Le premier exemple traité se réfère à l'article de [Adda A. et al.-2020], où une nouvelle approche a été proposée permettant de développer un nouveau modèle ordinaire de pseudo $n^{ième}$ ordre, sans tenir compte du type d'espèces retenues.

C'est un modèle multi-variable, exprimé par un ensemble d'équations non linéaires. Il est basé sur des hypothèses réelles de filtration membranaire [en référence à l'article de [Ho,C.C et Zydney,A.L.- 2000].

Pour valider le modèle fractionnaire étudié et afin de vérifier s'il existe une adéquation entre les valeurs expérimentales réelles et celles prédites par ce modèle, d'autres exemples ont été traités. Le premier est tiré de l'article de [Affandy,A et al – 2013] alors que le second se réfère à l'article de [Sioutopoulos D. C.et al-2016].

Une comparaison entre les deux modélisations ordinaire et fractionnaire, a été effectuée et a conduit à un ensemble de résultats, qui seront présentés et analysés, dans le processus de leur élaboration et leur confrontation.

La complexité de la résolution a exigé l'utilisation de l'outil informatique, à savoir la plate-forme de programmation et de calcul numérique « Matlab », développé par '' MathWorks'' (société américaine spécialisé dans les logiciels de calcul mathématiques). « Matlab » est utilisé par des millions d'ingénieurs et de scientifiques pour analyser des données, développer des algorithmes et créer des modèles et des applications.

Pour la modélisation fractionnaire, l'algorithme de la libellule « Dragon fly (DA) », a été utilisé.

III.2. La modélisation ordinaire

III.2.1. Equations de vitesse ordinaire

Diverses lois physiques ou pseudo-lois, régissant le processus de filtration, ont été présentées dans la littérature sur la base d'hypothèses phénoménologiques, pour modéliser le processus d'adsorption. [Simpson R. et al. 2015]

Ces hypothèses peuvent entraîner une déviation de la solution mathématique par rapport à l'ensemble des données expérimentales.

Récemment, une nouvelle approche a été proposée par A. Adda et al, dépassant certaines hypothèses et traitant la filtration comme une adsorption.

En utilisant des hypothèses basées sur des conditions réelles, [Adda A. et al. 2020] ont proposé un nouveau modèle de cinétique de pseudo $n^{ième}$ ordre (PNO), les hypothèses émises étant :

- La surface solide n'est pas uniforme, confirmé par [Li, Q. et al -2007]
- La chaleur d'adsorption dépend du taux de récupération de la surface solide ;
- L'adsorption se fait en utilisant deux couches, cité aussi dans [Kuberkar,V.T., Davis R.H. -2000]
- Aucun équilibre n'existe entre les molécules des deux phases ;
- La filtration peut être adressée par adsorption ;
- Les mailles morphologiques de la structure membranaire sont équivalentes aux sites ;
- Le colmatage commence après le remplissage des mailles ;
- Les paramètres cinétiques sont indépendants de la température et de la concentration initiale.

Pour tenir compte de la variation de taux de filtration au cours du temps, il est supposé que :

- Les espèces chimiques présentées dans l'alimentation peuvent être adsorbées par la membrane et/ou par le gâteau formé ;
- La vitesse d'adsorption à un instant "t" est déterminée par l'écart entre l'état du système (espèces chimiques/membrane) et son état à l'équilibre.

La vitesse d'adsorption est donnée par l'expression du pseudo $n^{ième}$ ordre citée précédemment au deuxième chapitre (II.17).

En supposant qu'à l'équilibre q_e=$q_{\max}$ l'équation (II.17) devient :

$$\frac{dq}{dt} = k_n(q_{max} - q_t)^n \qquad \text{(III.1)}$$

Où :

n : nombre réel $(n \in R^+)$

$q(t)$: quantité adsorbée de solutés au temps t (mg g^{-1}),

$q_{\max}$: capacité maximale d'adsorption par la membrane (mg g^{-1})

k_n : constante de la vitesse de réaction $[(^{mg}/_{g})^{1-n}s^{-1}]$.

Or, la quantité de soluté adsorbé, passant de la phase liquide vers la phase solide, est donnée par : $q_e = V\,(C_0 - C_e)\,/\,M$ et le taux de rétention R s'exprime par l'équation : $R = C_0 - C_e\,/\,C_0$ (équations citées précédemment au chapitre I, (I.32) et (I.34)). On en déduit que :

$$C_0 - C_e = R\,C_0 \qquad \text{(III.2)}$$

En supposant que l'élimination des substances adsorbées est incomplète et en tenant compte du fait que la masse retenue par la membrane est différente de celle initialement présente dans l'alimentation, le bilan global de la masse adsorbée est donné par le résultat suivant :

$$q_e\,M = (\,R\,V\,C_0\,) \qquad \text{(III.3)}$$

Pour un instant (t), l'équation devient :

$$q(t).M = R.V(t).C_0 \qquad \text{(III.4)}$$

$$q(t) = R.V(t).C_0/M \qquad \text{(III.5)}$$

Où :

M : masse de la membrane

V(t) : volume cumulé du filtrat au temps t.

C_0 : concentration massique initiale dans le flux d'alimentation

R : taux de rétention de la membrane. $(0 < R < 1)$.

Il est utile de rappeler qu'un taux de rétntion (ou de rejet) R = 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (la concentration dans le perméat étant C_e=0) et permet d'affirmer que nous sommes dans le cas d'une adsorption totale.

Alors qu'un taux de rejet R= 0 correspond à une fraction de solutés non retenus, la concentration est identique dans le perméat C_e et le rétentat C_0 : (C_0 = C_e). Nous sommes ici dans le cas où il n'existe pas d'adsorption [Bachin P- 2008].

[Tien C., et al -2014] ont supposé que l'élimination des protéines était complète, d'où le taux de rétention (R) serait égal à 1. Le bilan de masse global des protéines adsorbées, est alors donné par l'équation suivante : $q_t = V(t)\ C_0 / M$

[Adda,A et al -2020] ont travaillé avec l' équation (III.5) pour la modélisation de leurs modèle de cinétique d'adsorption. En remplaçant l'équation (III.5) dans l'équation (III.1), on obtient l'équation (III.6) exprimée comme suit :

$$\frac{d(R.V(t).C_0/M)}{dt} = k_n[(\frac{R.Vmax.C_0}{M})_{max} - \left(\frac{R.V(t).C_0}{M}\right)_t]^n \qquad (III.6)$$

$$\frac{dV_{(t)}}{dt} R.\frac{C_0}{M} = k_n \left(\frac{R.V.C_0}{M}\right)^n . (V_{max} - V_{(t)})^n \qquad (III.7)$$

$$\frac{dV_{(t)}}{dt} = k_n \left(\frac{R.V.C_0}{M}\right)^{n-1} . (V_{max} - V_{(t)})^n \qquad (III.8)$$

Si l'on pose que : $K_n = k_n . \left(\frac{R.C_0}{M}\right)^{n-1}$

On obtient alors l'équation suivante (III.9) :

$$\text{Avec : } \begin{cases} \frac{dV(t)}{dt} = K_n(V_{max} - V(t))^n \\ V(t=0) = V(0) = 0 \\ \lim\limits_{t\to\infty} V(t) = V_{max} \\ K_n = k_n . \left(\frac{R.C_0}{M}\right)^{n-1} \end{cases} \qquad (III.9)$$

Les vitesses d'adsorption sont données pour les différents ordres (1, 2 et n) comme suit.

III.2.1.1. Equation de vitesse ordinaire de pseudo premier ordre

L'équation de la vitesse du pseudo- premier ordre pour n égal à 1 (II.1) est une simple analyse cinétique de l'adsorption. Celle-ci elle est donné par l'équation suivante [Ho Y.S., McKay G. -1998 et 1999] :

$$V = V_{max}[1 - e^{-k_1 t}] \qquad (III.10)$$

Où :

k_1 Constante de la réaction d'adsorption (min^{-1})

V_m Volume de filtrat (L)

La constante k_1 est déterminée par la courbe de variation de V en fonction de t.

III.2.1.2. Equation de vitesse ordinaire de pseudo second ordre

L'équation de la vitesse du pseudo-second ordre pour n égale à 2 de (II.11) est exprimée dans l'ordre de l'équation (III.11), n= 2, étant basée sur l'adsorption à l'équilibre comme expression suivante de la forme proposée par [Ho et Mckay -2000].

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{max}} + \frac{1}{k_2 V^2{}_{max}} \cdot \frac{1}{t} \qquad \text{(III.11)}$$

k_2 est la constante de vitesse de l'équation pseudo seconde $(\mathrm{kg/g\,min})$. Le volume de filtrat V et le constant k_2 peuvent être déterminés expérimentalement à partir de la pente de la courbe V en fonction de temps.

III.2.1.3. Equation de vitesse de pseudo n^{ième} ordre (n≠1)

Pour l'équation de pseudo n^{ième} ordre, l'intégration de l'équation (III.9) entre l'état initial $(\mathrm{t} = 0, \mathrm{V} = 0)$ et l'état instantané$(\mathrm{t} = \mathrm{t}, \mathrm{V} = \mathrm{V})$ est donné par l'équation suivante :

$$\int_{V_{max}}^{V_{max}-V} (V_{max} - V)^{-n} d(V_{max} - V) = -\int_0^t k_n dt \qquad \text{(III.12)}$$

L'intégrale de l'équation (III.12) sera de la forme suivante :

$$V = V_{max} - \left[\frac{V_{max}^{n-1}}{1+t(n-1)\,K_n\,V_{max}^{n-1}}\right]^{\frac{1}{n-1}} \qquad \text{(III.13)}$$

L'équation (III.13) est la formule du modèle proposé par [Adda A et al-2020] pour le procédé de l'adsorption.

Le modèle proposé a ainsi vérifié les conditions aux limites suivantes :

$\lim_{t=0} V = 0 \;\; et \;\; \lim_{t\to\infty} V = V_m$

[Adda A et al-2020] ont utilisé le logiciel « Origin 8 Pro » pour les différents calculs afin de déterminer l'ordre n^{iéme} du modèle ordinaire proposé.

III.2.2. Equations de vitesses fractionnaires

III.2.2.1. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du 1er ordre

0 < α <1 et n = 1

Certaines simplifications ont été faites sur l'Equation (III.9) trouvée par le modèle ordinaire, pour faciliter sa solution fractionnaire en mettant : $v(t) = V_{max} - V(t)$

La dérivation temporelle de cette équation pouvant conduire à $\frac{dV(t)}{dt} = -\frac{dv(t)}{dt}$, le système (III.9) peut être représenté comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dv(t)}{dt} = -K_1 (v(t))^1 \\ v(0) = V_{max} \\ K_1 = k_1 . \left(\frac{R.C_0}{M}\right)^0 = k_1 \end{cases} \qquad \text{(III.14)}$$

La représentation fractionnaire en termes de dérivée de Caputo de l'Equation (III.14), peut être exprimée comme suit :

$$\begin{cases} \frac{d^{\alpha}v(t)}{d^{\alpha}t} = {}_0D_t^{\alpha}v(t) = -K_{1f}\,v(t) \\ v(0) = V_{max} \end{cases} \qquad \text{(III.15)}$$

Où 0 et t sont les limites de l'opération, α est l'ordre fractionnaire.

L'équation (III.15) est résolue à l'aide de la transformation de Laplace directe et inverse [Xue.D et al.2017], [Silva.F.S 2018]. La solution finale y est donnée par l'équation (III.16)

$$V(t) = V_{max}\left[1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n K_{1f}^n t^{\alpha n}}{\Gamma(\alpha n+1)}\right] = V_{max}[1 - E_{\alpha}(-K_{1f}\,t^{\alpha})] \qquad \text{(III.16)}$$

où Γ(x) est la fonction Gamma d'Euler, $x \in R^+$

Cette fonction peut satisfaire les équations fonctionnelles suivantes :

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x) \text{ et } x\Gamma(x) = (x-1)!.$$

Cette fonction est déjà programmée dans le logiciel MATLAB sous le nom de gamma(x). La partie cruciale du calcul fractionnaire est l'optimisation des paramètres du modèle {K_{1f} and *α*}.

En calcul fractionnaire, $E_{\alpha}(x)$ est celle de Mittag-Liffler qui peut être présentée sous la forme suivante : $E_{\alpha}(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(1+\alpha k)}$.

Si α = 1, l'équation de Mittag-Leffler converge vers la fonction exponentielle basée sur une série de Taylor et exprimée par la relation suivante :

$$E_1(x) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{x^k}{\Gamma(1+k)} = e^{x\ 1}.$$

III.2.2.2. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du 2ème ordre

0 < α < 1 et n=2

Pour le pseudo 2ème ordre, l'équation (III.9) peut être écrite comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dV(t)}{dt} = K_2(V_{max} - V(t))^2 \\ V(t=0) = V(0) = 0 \\ K_2 = k_2.\left(\frac{R.C_0}{M}\right)^1 \end{cases} \qquad \text{(III.17)}$$

Cette équation peut être simplifiée en utilisant $v(t) = \frac{1}{V_{max} - V(t)}$,la dérivation temporelle de cette équation pouvant conduire à $\frac{dV(t)}{dt} = \frac{1}{v(t)^2}\frac{dv(t)}{dt}$.

Si on remplace $v(t)^2 = \frac{1}{(V_{max} - V(t))^2}$ l'équation (III.17) peut être écrite comme suit :

$$\begin{cases} \frac{dv(t)}{dt} = K_2 \\ v(0) = \frac{1}{V_{max}} \end{cases} \quad \text{(III.18)}$$

La représentation fractionnaire est représentée par :

$$\begin{cases} \frac{d^\alpha v(t)}{d^\alpha t} = {}_0D_t^\alpha v(t) = K_{2f} \\ v(0) = \frac{1}{V_{max}} \end{cases} \quad \text{(III.19)}$$

Sur la base d'une dérivée de Caputo, la solution de cette équation différentielle est effectuée à l'aide de la transformation de Laplace directe et inverse. L'équation (III.19) peut être écrite comme suit :

$$v(t) = \frac{1}{V_{max}} + \frac{K_{2f}\, t^\alpha}{\Gamma(\alpha+1)} \quad \text{(III.20)}$$

où:

$$V(t) = V_{max}\left[1 - \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+1) + V_{max}\ K_{2f}\, t^\alpha}\right] \quad \text{(III.21)}$$

III.2.2.3. Modélisation fractionnaire basée sur le calcul du n^{ème} ordre

0 < α < 1 et n ≠1

La n^{ième} solution de l'équation différentielle fractionnaire peut être trouvée en posant d'abord $v(t) = \frac{1}{(V_{max} - V(t))^{n-1}}$. Ce qui donne :

$$\begin{cases} \frac{dv(t)}{dt} = K_n(n-1) \\ v(0) = \frac{1}{{V_{max}}^{n-1}} \\ K_n = k_n.\left(\frac{R.C_0}{M}\right)^{n-1} \end{cases} \quad \text{(III. 22)}$$

La représentation fractionnaire est :

$$\begin{cases} \frac{d^\alpha v(t)}{d^\alpha t} = {}_0D_t^\alpha v(t) = K_{nf}(n-1) \\ v(0) = \frac{1}{{V_{max}}^{n-1}} \end{cases} \quad \text{(III.23)}$$

La solution de cette équation différentielle utilisant la dérivée de Caputo et basée sur une transformée de Laplace directe et inverse, est donnée comme suit :

$$v(t) = \frac{\Gamma(\alpha+1)+(n-1)K_{nf}\ {V_{max}}^{n-1}\ t^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1){V_{max}}^{n-1}} \qquad (III.24)$$

où :

$$V(t) = V_{max}\left[1 - \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+1)+(n-1)K_{nf}\ {V_{max}}^{n-1}\ t^{\alpha}}\right]^{\frac{1}{n-1}} \qquad (III.25)$$

Les équations (III.24) et (III.25) sont les nouveaux modèles fractionnaires développés pour modéliser la filtration sur membrane.

Si nous remplaçons α=1 dans les équations (III.16), (III.21) et (III.25), nous obtenons, respectivement, les modèles d'ordre 1, 2 et n développés dans l'article de [Adda..A et al -2020].

III.3. Mesures de précision

Afin d'évaluer l'adéquation entre un modèle d'équation aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement nécessaire. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer la déviation des données prédites théoriquement par rapport aux valeurs des données expérimentales réelles.

Les valeurs optimales fractionnaires et ordinaires des paramètres ont été réglées en ajustant les données expérimentales et prédites à l'aide de l'algorithme d'optimisation Dragonfly (DA) mis en œuvre dans le logiciel de programmation MATLAB [Silva.F.S 2018].

Les valeurs optimales des paramètres ont été obtenues par la minimisation de la fonction objective entre les valeurs expérimentales et prédites. Le tableau (III.1) représente les expressions des métriques utilisées, pour mesurer la performance des modèles développés, à savoir le coefficient de détermination (R^2), la métrique de la variance comptabilisée (VAF), l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et l'erreur absolue moyenne (MAE).

En général, la valeur 0 est la meilleure pour la MAE et la RMSE et la valeur 1 ou 100 % est la meilleure respectivement pour R^2 ou VAF%. [Benimamm.H-2020]

Tableau III.1 Expressions des indicateurs statistiques

Erreur	Expression mathématique
Erreur absolue moyenne (EAM ou MAE).	$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left\|V_{\exp,i}-V_{\mathrm{cal},i}\right\|$
Erreur quadratique moyenne (EQM ou RMSE)	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\exp,i}-V_{\mathrm{cal},i}\right)^2}{N}}$
Variance comptabilisée (VAF)	$\left[1-\frac{\mathrm{var}\left(V_{\exp}-V_{\mathrm{cal}}\right)}{\mathrm{var}\left(V_{\exp}\right)}\right]\cdot 100$
Coefficient de détermination (R^2)	$1-\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\exp,i}-V_{\mathrm{cal},i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\exp,i}-\overline{V_{\exp,\imath}}\right)^2}$

La régression non linéaire a été développée en tant que facteur important dans la conception des systèmes d'adsorption.

Il existe de nombreuses façons de mesurer la précision d'un modèle. Toutefois, l'erreur absolue moyenne (MAE) et l'erreur quadratique moyenne (RMSE) sont l'une des nombreuses mesures permettant d'évaluer la qualité et l'efficacité d'un modèle. Le modèle le mieux adapté est celui avec la valeur la plus basse de MAE et de RMSE, les deux pouvant aller de zéro à l'infini [Ho et Mckay 2000], [Foo et Hammed 2010].

III.3.1. Erreur absolue moyenne (EAM / MAE)

L'erreur absolue moyenne (EAM) [MAE mean absolute error] est la moyenne de toutes les erreurs absolues ; c'est la différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites ou calculées pour chaque instance [Mall et al. 2006] comme indiqué dans le tableau (III.1), avec :

N : Nombre des points.

$V_{\exp,i}-V_{\mathrm{cal},i}$: sont respectivement les valeurs expérimentales et calculées des valeurs obtenu d'après le model proposé.

III.3.2. Erreur quadratique moyenne (EQM /RMSE*)*

L'erreur quadratique moyenne (EQM) [RMSE root mean square error] est une mesure du modèle de performance.

Pour ce faire, il mesure la différence entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales, ce qui offrirait un meilleur ajustement à mesure que l'ampleur de l'erreur diminue. [Dastkhoon et al.2017]

III.3.3. Coefficient de détermination R^2

Le coefficient de détermination linéaire de Pearson, noté (R^2) ou (r^2), est une mesure de la qualité de la prédiction d'une régression linéaire. Ce coefficient est compris entre 0 et 1 et croît avec l'adéquation de la régression au modèle.

Si le R^2 est proche de zéro, alors la droite de régression colle à 0% avec l'ensemble des points donnés .Le meilleur modèle est celui pour lequel la valeur de (R^2) est la plus proche de l'unité.

Il est défini par : $1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\exp,i} - V_{\mathrm{cal},i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\exp,i} - \overline{V_{\exp,i}}\right)^2}$

Où N est le nombre de mesures, $V_{\exp,i}$la valeur de la mesure n° *i*, $V_{\mathrm{cal},i}$la valeur calculée correspondante et $\overline{V_{\exp,i}}$la moyenne des mesures.

III.4. Résultats de la modélisation fractionnaire

Pour notre étude, des bases de données ont été collectées à partir de différents articles. Chaque base a été obtenue en numérisant les valeurs expérimentales à l'aide du logiciel graphique « Getdata Digitizer 2.24 » [http://getdata-graph-digitizer.com], qui permet d'obtenir des données (x,y) originales à partir de graphiques, lorsque les valeurs des données ne sont pas disponibles.

Les constantes cinétiques du modèle fractionnaire ont été elles aussi ajustées, à l'aide des données expérimentales collectées et prédites, à l'aide de l'algorithme Dragonfly (DA), mis en œuvre dans le logiciel de programmation MATLAB.

III.4.1.Optimisation et comparaison des modèles

Le modèle ordinaire publié par [Adda, A et al-2020] a utilisé comme base de données, celles fournie par l'article de [Ho.C.C, Zydney.L- 2000].Ces mêmes données expérimentales, ont été utilisées pour valider le modèle fractionnaire, développé dans notre étude.

Le type de filtration étudié dans ce cas est celui, d'une microfiltration en mode batch agité, d'une solution d'albumine de sérum bovin (ASB/BSA), sur une membrane en polycarbonate track-etched.

Il est à noter que la microfiltration est actuellement utilisée pour la clarification et la filtration stérile de nombreux produits pharmaceutiques et biotechnologiques.

L'un des facteurs critiques régissant la performance globale de ces procédés est la modification irréversible de la membrane causée par l'encrassement protéique[Ho C.C., Zydney A.L.- 2000].La grande majorité des travaux publiés jusqu'ici pour évaluer les effets des modifications de surface [Jantaporn, W. -2016] , notamment par blocage [Ma G. J.-2019], utilisent des solutions de protéines et particulièrement de sérum d'albumine bovine(ASB/BSA), extraite du lait de vache.

Ho et Zydney(2000) ont effectué leurs expériences sur des échantillons de suspensions de (ASB/BSA) à différentes concentrations (0.5, 1.0 ,1.4 ,2.0 et 5.0 g/L) et sous différentes pressions (0.055, 0.138, 0.276, 0.552 bar).

Les essais de filtration ont été réalisés à l'aide d'une cellule de filtration de 25 mm de diamètre (modèle 8010, Amicon Corp.).

Les membranes utilisées ont été obtenues auprès d'Osmonics (Livermore, CA). Elles sont en polycarbonate track-etched, (PCTE) avec un diamètre de pore de 0,2µm.

Dans leur article Ho C.C et Zydney A.L (2000), ont montré que le colmatage de la membrane, identifié par la baisse du flux pendant la filtration des protéines du sérum bovin, était contrôlée par le blocage complet des pores, suivi de la formation d'un gâteau. Ce modèle est le premier modèle combiné des phénomènes de colmatage.

La figure (III.1) représente les valeurs expérimentales ,du volume cumulé du filtrat, en fonction du temps, pour des solutions d'albumine de sérum bovin, à différentes concentrations et sous une même pression opérationnelle égale à 0,138 bar (2 psi ou 14 KPa)

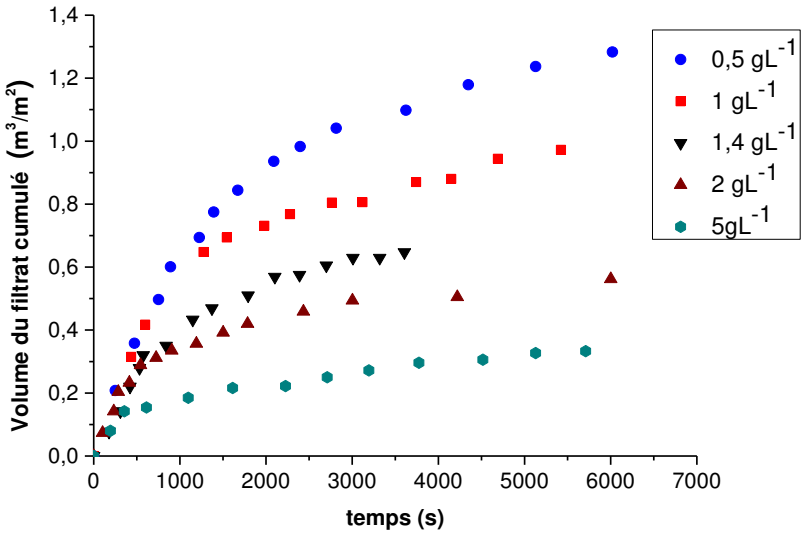


Figure III.1 Volume du filtrat cumulé expérimental, en fonction du temps pour différentes concentrations.

Une comparaison entre le modèle fractionnaire étudié et le modèle ordinaire, cité dans la littérature, est présentée dans le tableau (III.2). Les valeurs obtenues des différentes fonctions d'erreurs (R^2, RMSE, MAE et VAF%) permettent d'évaluer l'adéquation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

Les différents paramètres tels que n_i (ordre du modèle), k_i et α_i, y sont également représentés, pour l'ordre 1, 2 et n optimal.

En premier lieu, on remarque que, pour les deux modèles présentés, ordinaire et fractionnaire, l'ordre n ^{iéme} calculé, donne les meilleurs résultats par rapport aux premier et second ordres, pour tous les paramètres étudiés.

Les échantillons filtrés de (ASB) d'une concentration de 0.5g/L, présentent les meilleures valeurs.

Pour le modèle ordinaire l'ordre n calculé est égal à 1.1450, tandis que pour le modèle fractionnaire il se rapprocherait plus de 1.7478.

Les erreurs calculées en termes de R^2, RMSE, MAE sont égales respectivement pour le modèle ordinaire à 0.9970, 0.0208 et 0.3870. Pour le modèle fractionnaire, le coefficient de détermination R^2 est le plus élevé et égal à 0.9989, tandis que les RMSE, MAE et VAE les plus basses. Elles sont respectivement égales à 0.0125, 0.0099 et 99.88%.

La plus grande déviation a été trouvée avec la concentration de 1 g/L, avec des valeurs respectivement égales à (0.9832, 0.0316, 0.0203 et 98.57%) pour le calcul fractionnaire, en comparaison avec les données expérimentales en ordinaire, qui donnent respectivement les valeurs égales à (0.9830, 0.0364 et 0.2690).

Pour mieux visualiser les comparaisons, entre les modèles ordinaire et fractionnaire, la fonction d'erreur (RMSE) a été représentée par des histogrammes, pour l'ordre pseudo- n^{iéme} ordinaire (PNO), ainsi que pour le premier, deuxiéme et n^{iéme} ordre fractionnaires((FPO, FSO et FNO respectivement Les résultats sont illustrés comme suit, sur la figure (III.2).

Il est important de relever que le modèle fractionnaire n^{ième} ordre peut, en fonction du paramètre pris en considération, être considéré comme le plus rapprochant, des valeurs expérimentales, utilisées pour le cas étudié de l'adsorption du ASB sur les membranes du type PCTE

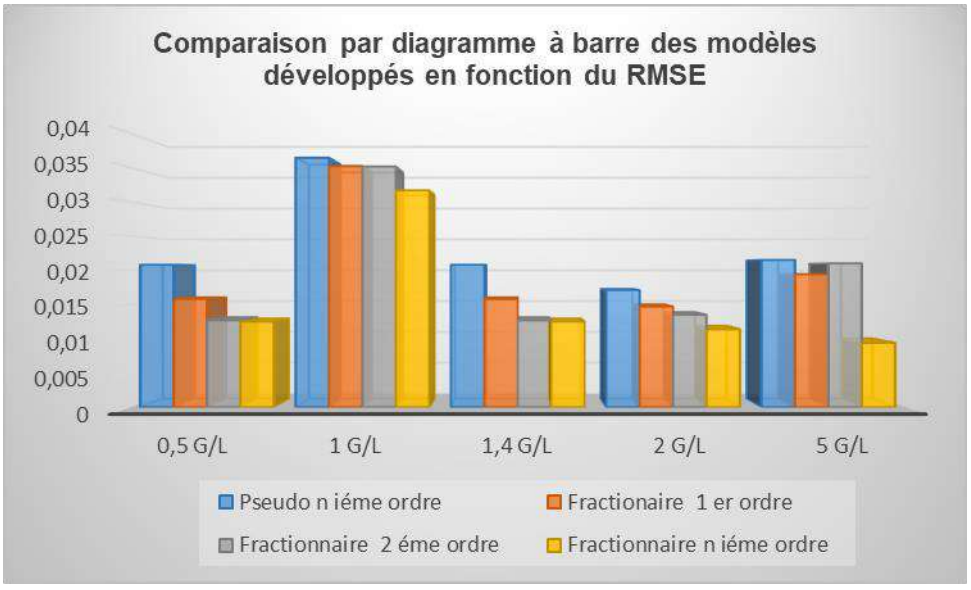


Figure III.2 Comparaison par diagramme à barre des modèles développés en fonction du RMSE

Tableau III.2 Comparaison des différents valeurs des fonctions d'erreur et des paramètres cinétiques, entre le modèle fractionnaire développé dans cette étude et le modèles ordinaire de [Adda,A et al-2020]

Concentration	C=0.5 g/L		C=1 g/L		C=1.4 g/L		C=2 g/L		C=5 g/L	
Modéle	Ordinaire	Fractionnaire	Ordinaire	Fractionnaire	Ordinaire	Fractionnaire	Ordinaire	Fractionnaire	Ordinaire	Fractionnaire
n_1	1	**1**	1	**1**	1	**1**	1	**1**	1	**1**
n_2	2	**2**	2	**2**	2	**2**	2	**2**	2	**2**
$n_{optimal}$	1.1450	**1.7478**	1.5715	**1.1841**	1.1150	**1.0561**	1.9561	**1.0571**	2.0834	**2**
$k_1(s^{-1})$	5.3590	**0.0012**	8.422	**0.021**	5.380	**0.0010**	3.972	**0.0056**	3.374	**0.0039**
$k_2\ (mL^{-1}s^{-1})$	8.91×10^{-4}	**2.724×10^{-4}**	1.60×10^{-3}	**2.4839×10^{-4}**	2.60×10^{-3}	**3.244×10^{-4}**	3.10×10^{-3}	**0.0046**	4.40×10^{-3}	**0.0046**
$k_{optimal}\ (mL^{(1-n)}s^{1})$	6.69×10^{-4}	**0.0014**	1.10×10^{-3}	**4.0968**	1.10×10^{-3}	**2.9937**	2.90×10^{-3}	**12.3290**	5.00×10^{-3}	**0.0012**
α_{1f}	1	**0.8994**	1	**0.8712**	1	**1.0441**	1	**0.7284**	1	**0.7873**
α_{2f}	1	**1.0758**	1	**1.2747**	1	**1.2418**	1	**0.8541**	1	**0.9920**
α_{1nf}	1	**0.9389**	1	**0.6685**	1	**0.6909**	1	**0.4784**	1	**0.3905**
R_1^2	0.3130	**0.9982**	0.5400	**0.9823**	0.2550	**0.9080**	0.2890	**0.9914**	0.4130	**0.9592**
R_2^2	0.9780	**0.9888**	0.9750	**0.9822**	0.9720	**0.9964**	0.9890	**0.9927**	0.9520	**0.9899**
$R_{optimal}^2$	0.9970	**0.9989**	0.9830	**0.9832**	0.9930	**0.9980**	0.9890	**0.9948**	0.9530	**0.9904**
$RMSE_1$	0.2850	**0.0158**	0.1910	**0.0351**	0.1510	**0.0641**	0.1270	**0.0147**	0.0740	**0.0194**
$RMSE_2$	0.0494	**0.0127**	0.0413	**0.0351**	0.0290	**0.0122**	0.01710	**0.0134**	0.0225	**0.0210**
$RMSE_{optimal}$	0.0208	**0.0125**	0.0364	**0.0316**	0.0171	**0.0091**	0.01710	**0.0113**	0.0215	**0.0094**
MAE_1	0.5010	**0.0128**	0.2980	**0.0249**	0.3640	**0.0391**	0.3780	**0.0125**	0.4460	**0.0158**
MAE_2	0.4210	**0.0096**	0.2570	**0.0236**	0.4190	**0.0086**	0.4090	**0.0112**	0.4450	**0.0174**
$MAE_{optimal}$	0.3870	**0.0099**	0.2690	**0.0203**	0.3930	**0.0064**	0.3185	**0.0089**	0.2141	**0.0065**
VAF_1 (%)		**99.82**		**98.23**		**90.81**		**99.14**		**96.04**
VAF_2 (%)		**99.88**		**98.23**		**99.64**		**99.27**		**99.06**
$VAF_{optimal}$ (%)		**99.88**		**98.57**		**99.80**		**99.48**		**99.04**
V_{max} (mL)		**1.3808**		**1.1841**		**0.9002**		**0.7781**		**0.3500**

La figure (III.3) suivante, montre une comparaison entre les volumes cumulés, expérimentaux et prédits par le calcul fractionnaire en fonction du temps, pour le n^{iéme} ordre, c'est-à-dire, celui qui a représenté au mieux les valeurs réelles.

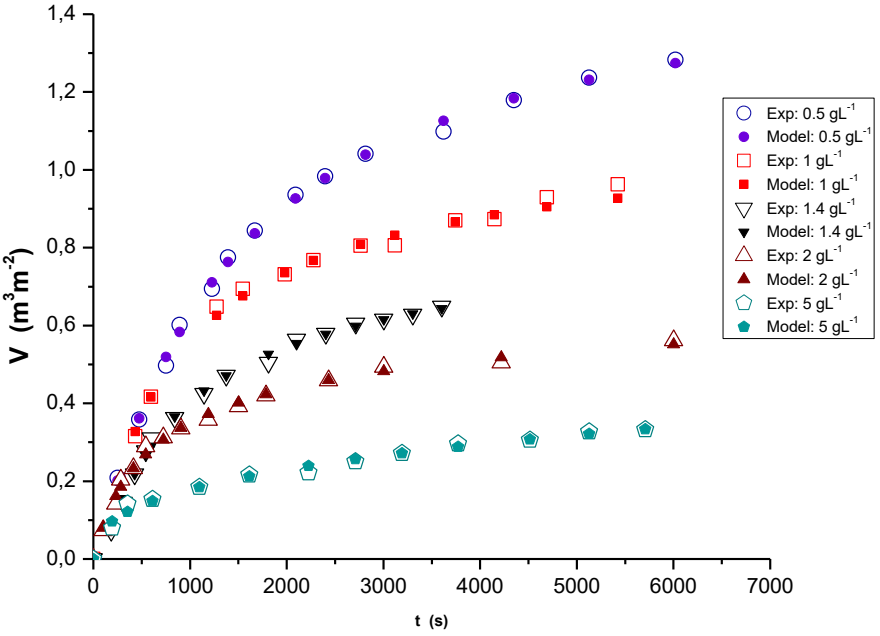


Figure III.3 Comparaison entre le volume calculé et expérimental en fonction du temps.

Si on examine attentivement les courbes obtenues, on constate que les résultats expérimentaux et les prédictions fractionnaires ont les mêmes tendances et sont en bon accord pour les cinq concentrations sélectionnées. .

Globalement et selon les résultats obtenus, il est clair que le calcul fractionnaire, peut être utilisé dans la filtration en profondeur.

La figure suivante (III.4), illustre une comparaison de régression entre les valeurs de sortie expérimentales et prédites du volume de filtrat pour les cinq concentrations, citées précédemment, en utilisant le modèle du n^{ième} ordre fractionnaire.

Cette comparaison a été trouvée avec un vecteur de concordance [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)] = [1,0000, -0,00086, 0,99931].
Les résultats révèlent une précision globale du modèle développé dans la corrélation de l'ensemble des données.

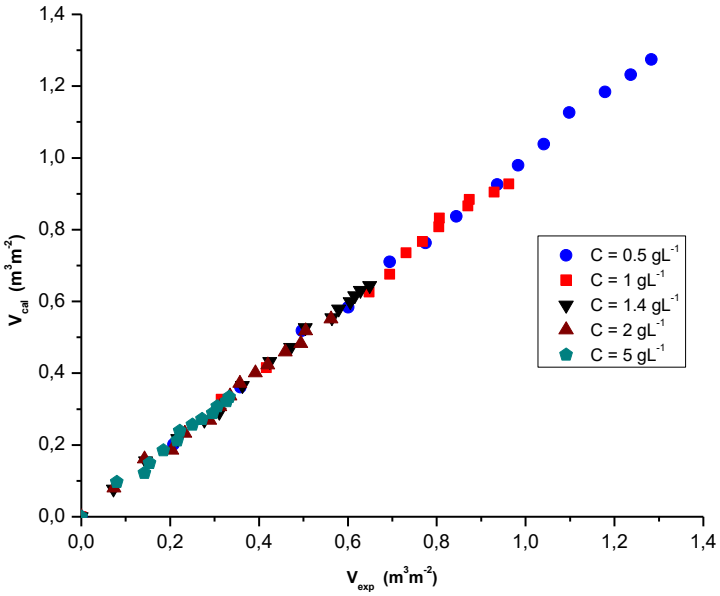


Figure III.4 Courbe de régression du volume calculé fractionnaire par rapport au volume expérimental pour les concentrations sélectionnées.

III.4.2.Validation du modèle fractionnaire

Pour valider notre modèle d'étude fractionnaire, une nouvelle sélection de données expérimentales a été effectuée.

Notre choix s'est porté sur les articles de [Affandy.A et al-2013] et [Sioutopoulos D. C. et al. 2016].

Les modes de filtration, les types de solutions à traiter, la nature chimique du matériau de fabrication des membranes ainsi que les conditions opératoires, sont tous différents pour les deux exemples à étudiés.

III.4.2.1. Exemple de validation 01

Les progrès actuels de la thérapie et de la vaccination par ADN ont accru la demande et l'intérêt pour l'ADN plasmidique. Leur élaboration requiert plusieurs procédés unitaires. La filtration stérile constitue généralement l'une des étapes finales de la production d'ADN de qualité thérapeutique. L'application de plasmides de grande taille pourrait devenir essentielle à l'avenir pour permettre des applications thérapeutiques spécifiques.

Dans les expériences menées par [Affandy.A et al-2013], des échantillons d'ADN plasmidique de grande taille, pQR150 (20kb) et pGEc47 (56 kb) (utilisés dans des produits de vaccination et de génothérapie pour un usage vétérinaire), ont été employés. Ils ont été filtrés à travers une membrane PVDF de diamètre de pore égal à 0,22 µm, à des pressions transmembranaires constantes de 5 et 8 Psi.
L'unité de micro filtration agitée est de type Amicon 8300 (Millipore, USA).

Les résultats de leurs tests, ont suggéré que le mécanisme d'encrassement de l'ADN plasmique de grande taille, n'était pas régi par un seul mécanisme de colmatage. Ils ont donc appliqués les modèles de blocage combinés sur leurs données expérimentales.

Ils ont remarqué qu'au cours de la filtration des plasmides le blocage intermédiaire a dominé l'encrassement pendant la période initiale de filtration. Par la suite, les mécanismes de blocage standard ont dominé le processus de colmatage pour le reste de la filtration. Ils on en déduit que le modèle combiné de colmatage intermédiaire-standard, peut être appliqué pour décrire la diminution du flux au cours de la filtration d'ADN plasmidique de grande taille.

Une section d'extrapolation a été représentée sur la figure (III.5) pour évaluer la performance du meilleur modèle, à partir des données expérimentales collectées.

On a observé, que, quel que soit le type d'ADN plasmidique utilisé (pQR150-20kb et pGEc47-56 kb) et la pression transmembranaire appliquée (5 et 8 psi), les résultats montrent un accord quasi parfait entre les prédictions du modèle fractionnaire à l'ordre n et les données expérimentales. La proximité des courbes du modèle avec les données expérimentales a été quantifiée au moyen du coefficient de détermination R^2 qui est proche de l'unité.

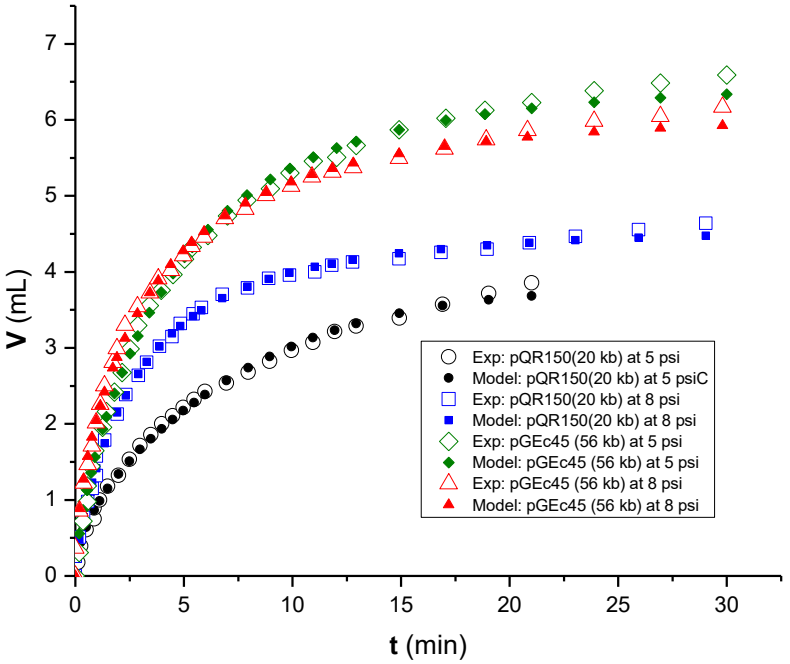


Figure III. 5 Tracé d'extrapolation du volume du filtrat cumulé expérimental et calculé, des échantillons d'ADN plasmidique en fonction du temps.

Dans le tableau (III.3) ci-dessous, sont reportés des éléments de comparaison entre les deux modèles ordinaire et fractionnaire testés.

Si l'on compare les différentes valeurs obtenues, on constate que le modèle fractionnaire donne de meilleurs résultats, comparativement au modèle ordinaire, pour les divers écarts calculés (R^2, RMSE, MAE et %VAF), entre nos valeurs prédites et les valeurs expérimentales réelles.

La meilleure adéquation est obtenue pour les courbes expérimentales et prédites, représentant la filtration des ADN plasmidiques pQR150 (20kb) sous une pression de 5 Psi, donnant un coefficient de détermination R^2 égal à 0.9992.

.

. **Tableau III.3** Comparaison des différents paramètres obtenus
par les modèles ordinaire et fractionnaire pour l'article de [Affandy.A et al-2013].

Type d'ADN plasmidique	pQR150 (20 kb)		pQR150 (20 kb)		pGEc45 (56 kb)		pGEc45 (56 kb)	
Pression de filtration	5Psi		8Psi		5Psi		8Psi	
Modéle	**Ordinaire**	**Fractionnaire**	**Ordinaire**	**Fractionnaire**	**Ordinaire**	**Fractionnaire**	**Ordinaire**	**Fractionnaire**
$n_{optimal}$	1.3500	**1.3743**	1.6000	**1.4136**	1.52	**1.3988**	1.8000	**1.4117**
$k_{optimal}$ $mgg^{-(1-n)}s^{-1}$	0.1321	**1.8411**	0.1542	**2.000**	0.1039	**1.4724**	0.1063	**1.9417**
α_{1nf}	1	**0.9045**	1	**0.9254**	1	**0.9157**	1	**0.8120**
$R^2_{optimal}$	0.9900	**0.9992**	0.9824	**0.9830**	0.9960	**0.9974**	0.9920	**0.9963**
RMSE optimal	0.1298	**0.0631**	0.0921	**0.0734**	0.1391	**0.1014**	0.174	**0.1074**
MAE optimal	0.1038	**0.0518**	0.0664	**0.0500**	0.1123	**0.0780**	0.1400	**0.0793**
$VAF_{optimal}$(%)	98.7418	**99.6789**	99.5817	**99.7335**	99.5285	**99.7400**	99.0966	**99.6419**
V_{max} (mL)	3.86	**3.86**	4.65	**4.65**	6.60	**6.60**	6.17	**6.17**

Les figures suivantes (III.6 a,b,c,d), illustrent une comparaison de régression entre les valeurs expérimentales et prédites du volume de filtrat cumulé pour les deux types d'ADN plasmidiques, aux deux pressions transmembranaires utilisées, citées précédemment, en utilisant le modèle du n^{ième} ordre fractionnaire.

Cette comparaison confirme la bonne adéquation des résultats calculés par calcul fractionnaire, par la valeur élevée du coefficient de détermination R^2.

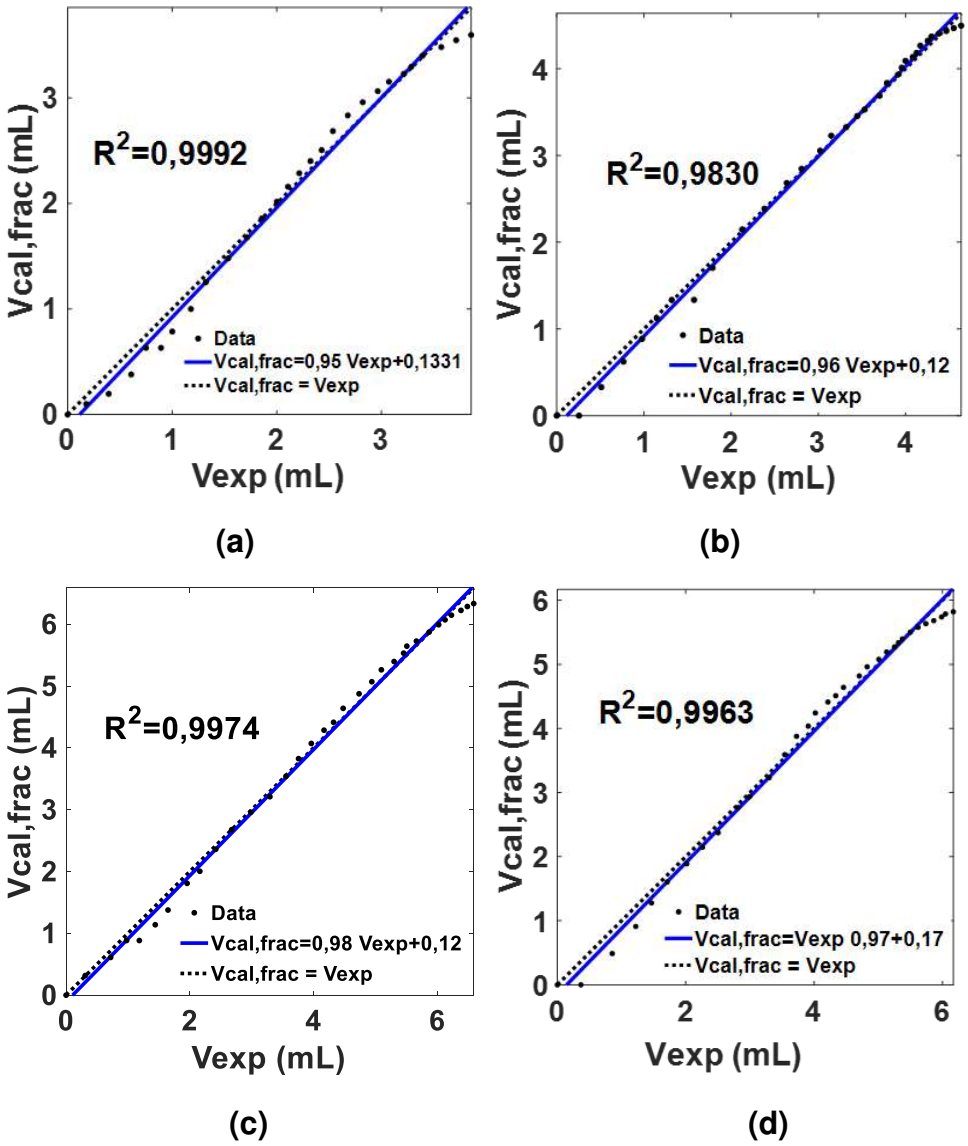


Figure III.6 Courbe de régression du volume calculé fractionnaire par rapport au volume expérimental pour les échantillons d'ADN plasmidique sélectionnées.

a - pQR150 (20 kb) à 5Psi

b - pQR150 (20 kb) à 8Psi

c - pGEc45 (56 kb) à 5Psi

d - pGEc45 (56 kb) à 8Psi

III.4.2.2. Exemple de validation 02

Notre choix du second type de filtration membranaire, a été orienté par un problème inhérent de l'ultrafiltration (UF), qui est le colmatage courant des membranes, par de la matière organique. Il a été constaté que les polysaccharides sont un composant majeur de ces couches d'encrassement. L'UF est un procédé employé dans le traitement d'une grande variété d'effluents, ainsi que pour le prétraitement des eaux d'alimentation, destinées aux usines de dessalement par NF et OI .

Pour leur expériences, [Sioutopoulos D.C. et al. 2016] ont utilisés, de l'alginate de sodium commercial (A-2158, Sigma-Aldrich, St.Louis,MO) extrait d'algues brunes. Leurs poids moléculaire est de l'ordre de 12 à 80 kDa. Les solutions d'alginate de sodium sont filtrées dans une cellule de filtration de type SEPA-ST (Osmonics Inc) à une pression de 10psi (69 kPa).

Une membrane d'ultrafiltration hydrophile en polyacrylonitrile (PAN) avec un MWCO de 20kDa (AMI™ Applied Membranes) a été utilisée.

Ce type de membrane est généralement utilisé dans plusieurs applications, notamment le traitement de l'eau, la concentration des protéines et la séparation des mélanges huile/eau. [Sioutopoulos D. C. et al. 2016].

Une comparaison entre les deux modèles, ordinaire et fractionnaire a été effectuée sur les valeurs prédites du volume de filtrat cumulé obtenu.

Le tableau (III.4) résume les valeurs des fonctions d'erreur les plus importantes à savoir les (R^2, RMSE, MAE et VAF) pour les deux modèles étudiés, à l'ordre $n^{iéme}$.

On constate que les valeurs obtenues pour chacun des écarts cités, donne de meilleurs résultats pour le modèle fractionnaire.

Pour le modèle ordinaire ils sont respectivement égaux à 0.9759 ,5.2457, 3.7606 et 96.8882%. Pour le modèle fractionnaire leurs valeurs respectives sont : 0.9765 ,4.5595, 3.5285 et 97.8616.

Ces résultats attestent de l'efficacité du modèle fractionnaire appliqué à cet exemple de filtration membranaire.

Tableau III.4 Comparaison des différentes fonctions d'erreurs pour l'article de [Sioutopoulos D.C. et al. 2016].

Analyse statistique							
Modèle ordinaire pseudo n^{ième} ordre (PNO)				Modèle fractionnaire n^{ième} ordre (FNO)			
R^2	RMSE	MAE	VAF %	R^2	RMSE	MAE	VAF %
0.9758	5.2457	3.7606	96.8882	0.9765	4.5595	3.5285	97.8616

La figure (III.7) représente l'allure de la courbe, des valeurs prédites, du volume cumulé après filtration, de l'alginate de sodium. On constate qu'elle est très proche de celle obtenue par les valeurs réelles expérimentales.

Ceci conforte l'idée que le modèle fractionnaire est bien adapté à la représentation de ce type de filtration membranaire.

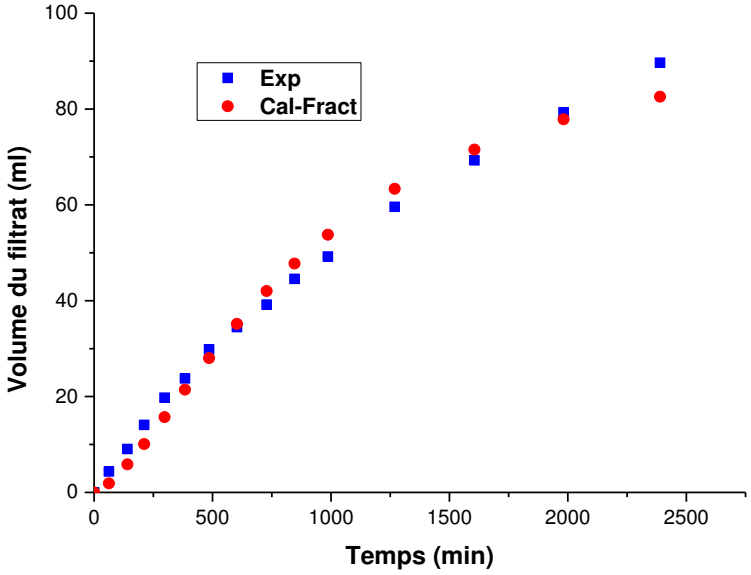


Figure III.7. Tracé d'extrapolation du volume du filtrat cumulé expérimental et Calculé d'alginate de sodium en fonction du temps.

La courbe de régression, représentée par la figure (III.8), entre les valeurs expérimentales et prédites du volume de filtrat cumulé, pour l'échantillon d'alginate de sodium utilisé, en utilisant le modèle du n^{ième} ordre fractionnaire, révèle une bonne précision du modèle développé.

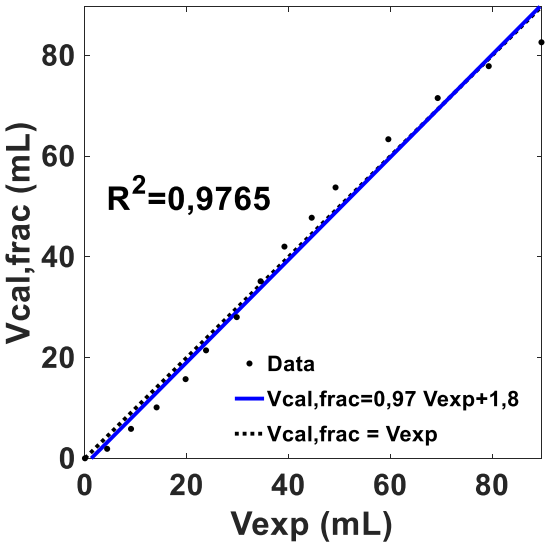


Figure III.8 Courbe de régression du volume calculé fractionnaire par rapport au volume expérimental pour les échantillons d'alginate de sodium sélectionnés

III. 5 Conclusion

Après examen des différents résultats obtenus, pour les différents exemples de filtration étudiés, on peut affirmer que la modélisation par le calcul fractionnaire, est celle qui donne des valeurs prédites, du volume filtré cumulé, à travers le temps, qui se rapprochent le plus des résultats expérimentaux réels.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le but de l'étude des théories est de les appliquer aux problèmes du monde réel, qui peuvent à la fois, être traduits et quantifier en expressions mathématiques, reposant sur le calcul et identifiables dans des opérations de différenciation et d'intégration.

Nous différencions ou intégrons une fonction une fois, deux fois, ou un nombre entier de fois. Mais on peut se demander ce que ces opérations donneraient à des ordres non entiers.

A ce titre, la dérivée ($d^n y / dx^n$) d'ordre entier $n > 0$, peut-elle être étendue à un ordre n quelconque, fractionnaire, irrationnel ou complexe ?

La réponse à cette question a conduit au développement d'une nouvelle théorie appelée calcul fractionnaire.

Le calcul fractionnaire est une forme généralisée du calcul ordinaire. Les opérations dans le calcul classique sont limitées à l'ordre des nombres entiers. Cependant, le calcul fractionnaire étend l'ordre pour inclure tous les nombres réels positifs.

Au cours des dernières années, les mathématiciens ont étendu le sujet du calcul fractionnaire à plusieurs domaines appliqués d'ingénierie, de science et d'économie.
En génie des procédés, la plupart des procédés simulés sont complexes et généralement résolus numériquement. La formulation de modèles mathématiques aide ainsi à la description, la compréhension, l'analyse et l'optimisation de ces procédés. La modélisation de la science des membranes et des procédés membranaires en fait partie même si elle se présente comme relativement nouvelle

L'objet de cette thèse a été de modéliser la filtration membranaire en utilisant une approche alternative à l'approche ordinaire, qui est le calcul fractionnaire.
À la lumière des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

- La modélisation ordinaire de pseudo $n^{ième}$ ordre (PNO), a donné de meilleurs résultats par rapport à celles d'ordre 1 et 2. Afin de tester la validité du modèle, des simulations avec d'autres bases de données tirés de la littérature, ont été étudiées et les résultats ont été concluants.
- La modélisation par calcul fractionnaire avec un ordre $n^{iéme}$, peut s'adapter à plusieurs cinétiques de procédés de filtration membranaire, avec une grande précision.

La phase d'extrapolation a également été menée et elle montre que les résultats des valeurs prédites par le modèle CF d'ordre n, suivent exactement avec une très faible déviation, la tendance des valeurs expérimentales dans différentes conditions opérationnelles.

Les performances des modèles développés, sont évaluées à l'aide des différents critères de performance statistiques tels que le : R^2, RMSE, MAE et VAF%, en comparant et en opposant les données expérimentales aux données prédites. Ces critères représentent l'écart, entre les valeurs expérimentales et calculées, par les différents modèles, montrent que les meilleures valeurs (proche de l'unité pour les deux premières, ou proche de zéro pour les dernières) sont obtenues pour la modélisation fractionnaire, des différents exemples étudiés.

Pour la microfiltration des solutions de (ASB/BSA) représentée par le modèle fractionnaire, le coefficient de détermination R^2 est le plus élevé et égal à 0.9989, tandis que les RMSE, MAE et VAF% sont les plus basses. Elles sont respectivement égales à 0.0125 ; 0.0099 et 99.88%.

Les perspectives qui s'offrent à nous et aux accomplissements futurs pour cette recherche sont :

- L'utilisation d'autres techniques métaheuristiques récentes de modélisation (autre que l'algorithme du dragonfly DA), avec une étude comparative et de confrontation via d'autres résultats ;
- La généralisation du calcul fractionnaire avec d'autres procédés de filtration membranaire.

Références bibliographiques

1. BIBLIOGRAPHIE GENERALE, BIBLIOGRAPHIE SPECIALISEE

Abdelkader M., Laidi M., Hanini S.,Hentalbi M. (2021). "A Grey Wolf Optimizer-based Fractional Calculus in Studies on Solar Drying". *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske.* vol. 70, no 1-2, p. 39-47.

Adda A., Hanini S., Abbas M., Sediri M.(2020) '' Novel adsorption model of filtration process in polycarbonate track-etched membrane: Comparative study''.Environmental Engineering Reseach. 25 (4): 479-487.

Affandy A., Keshavarz-Moore E., Versteeg H. K. (2013). "Application of filtration blocking models to describe fouling and transmission of large plasmids DNA in sterile filtration". *Journal of membrane science*, volume *437*, 150-159.

Ahmad M.A., Zainal B.S., Jamadon N.H., Yaw T.C.S., Abdullah L.C.(2020). "Filtration analysis and fouling mechanisms of PVDF membrane for POME treatment". Journal of Water Reuse and Desalination. 10 (3): 187–199.

Asemu A. M.,Habtu, N.G., Delele, M.A., Subramanyam, B. Alavi S.(2019). '' *Drying characteristics of maize grain in solar bubble dryer''.Journal of food process engineering.*

Bacchin P.(2005). "Principes de base des Technologies à Membranes". Conférence 2ème école d'été Franco-Maghrébine de Sciences et Technologies à Membranes, Monastir, Tunisie.

Baup S., Jaffré C., Wolbert D., et al. (2000). "Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: determination of surface diffusivities using simple batch experiments". Adsorption, vol. 6, no 3, 219-228.

Belhamiti O., Absar B.,(2017). "A numerical study of fractional order reverse osmosis desalination model using Legendre wavelet approximation".Iranian journal of mathematical chemistry. 8 (4), 345 − 364

Benimam H., Moussa C. S., Hentabli M., Hanini S., Laidi M., (2020). "Dragonfly-Support vector machine for regression modeling of the activity coefficient at infinite dilution of solutes in imidazolium ionic liquids using σ-profile descriptors". Journal of Chemical & Engineering Data, vol. 65, no 6, 3161-3172.

Bergman, R.A., Lozier, J. C. (1993) "Membrane process selection and the use of bench and pilot tests" Membrane technology conference proceeding by American water works association.Vol 90, issue 6

Blanchard G., Maunaye M.,Martin.G. (1984).''Removal of heavy metals from waters by Means of natural zeolites ''water research. Vol. 18, no. 12, 1501-1507.

Bouamar M. 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.

Brush A., Worrell E., Masanet E. (2011). "Energy efficiency improvement and cost saving opportunities for the dairy processing industry". Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720 ,p 28-32.

Capelas de Oliveira E., Tenreiro Machado J.A. (2014)'' A Review of Definitions for Fractional Derivatives and Integral'' Hindawi Publishing Corporation Mathematical Problems in Engineering Volume 2014, Article ID 238459, 6 pages

Charcosset C.(2006)."Procédés membranaires à application pharmaceutique et biotechnologique". ITBM-RBM. Volume 27, Issue 1,1–7.

Davis H.T. (1936)''The Theory of Linear Operators from the standpoint of differential equations of infinite order''. Principia Press, Bloomington, USA. p 6-7

Ducharne B.,Tsafack P.,Tene Deffo Y.A.,Zhang B.,Sebald G.,(2021) ''Fractional operators for the magnetic dynamic behavior of ferromagnetic specimens: An overview'' Paper on 65th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials. AIP Advances Volume 11, Issue 3

Dobre T.G., Sanchez Marcano J.G. (2007). "Chemical Engineering, Modelling, Simulation and Similitude". Livre publié par Wiley VCH., Weinheim.

Doran, P. (2013). " Unit Operations. Bioprocess Engineering Principles", Livre chapitre 6, 445-595.

Dorigo M., Trianni V., Sahin E.,Gross R.,Labella T.H.,Baldassarre G.,Nolfi S.,Deneubourg J.L., Mondada F.,Floreano D.,Gambardella L.M.(2004) "Evolving self-organizing behaviors for a swarm-bot," Autonomous Robots, vol 17(2-3):223-245.

Drioli E., Brunetti A., Di Profio G., Barbieri G. (2012). "Process intensification strategies and membrane engineering". Green Chem. 14. 1561.

Dubois F., Galucio A .C., Point N. (2010).'' Introduction à la dérivation fractionnaire. Théorie et applications. *Techniques de l'Ingénieur*, AF510

Ersoy Y., Moscardini A.O. (2013). "Mathematical Modelling Courses for Engineering Education". Springer, Berlin Heidelberg.

Fane A.G., Beatson P., Li H. (2000). "Membrane fouling and its control in environmental applications". Water Sci. Technol. 41:10-11, 303-308.

Gómez-Aguilar F., Guía-Calderón M., Rosales-García J., Bernal-Alvarado J. (2012).''Analysis of Equivalent Circuits for Cells:A fractional calculus approach'' Ingeniería Investigación y Tecnología**,** volume 13, numero 3, 375-384

Guechi E. K., Hamdaoui O. (2016). "Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method". Arabian journal of chemistry, vol 9, S416-S424.

Guiga W., Lameloise,M.L. (2019). "Green Food Processing Techniques. Chapitre 9: Membrane separation in food processing". 245 – 287.

Hamdaoui O. (2017). ''Common mistake in adsorption papers: The Blanchard et al.'s pseudo-second order kinetics model equation '' Process engineering journal 1 - 29–30

Hashan M., L.N. Jahan L.N., Zaman T.U., Imtiaz S. Hossain M.E. (2020) '"Modelling of fluid flow through porous media using memory approach: A review'" Mathematics and computers in simulation (MATCOM), Elsevier, vol. 177(C), 643-673

Hassas S., Marzo-Serugendo G. D., Akarageorgos A., C. Castelfranchi C.(2006). "On Self-organising mechanisms from social, business and economic domains", Informatica 30. 63–71..

Hermia J. **(1982)** "Constant pressure blocking filtration laws – Application to power law non-Newtonian fluids " Chem. Eng. Res. Des, 60:183-187.

Hilfer R. (2008).'' Threefold introduction to fractional derivatives. editors, Anomalous Transport'': Foundations and Applications.Wiley-VCH.

Ho C.C., Zydney A.L. (2000). "A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration". Colloid Interf Sci Journal. 232:389-399.

Ho Y.S., McKay G. (2000). "The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat". Water Research. 34:735-742.

Ho Y.S., McKay G. (1999). "Comparative sorption kinetic studies of dyes and aromatic compounds onto fly ash". Env Sci Healt Journal, part A: Toxic /Hazardous. Subst Env Eng. A34:1179-1204.

Ho Y.S., McKay G.A. (1998). "Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents". Chemical Engineering Journal. 76B: 332-340.

Ho Y.S. et al. (2005)."Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent" Process Biochemistry, vol. 40, no 1,119-124.

Huang J et al (2021). "Insights into adsorption rate constants and rate laws of present and arbitrary orders "Separation and Purification Technology 255

Huynh D.C, Dunnigan M.W. (2012).''Advanced particle swarm optimisation algorithms for parameter estimation *of a* single-phase induction machine'' International Journal of Modelling, Identification and Control 15 (4), 227-240.

Jimenez Lopez A., Lambrouin F., Rousseau F., Gésan-Guiziou G.(2009). "Microfiltration tangentielle (0,1 µm) de lait écrémé : Rôle des interactions électrostatiques dans le transfert des protéines solubles". Récents Progrès en Génie des Procédés (Cédérom), vol. 98.

Kuberkar V.T., Davis R.H. (2000) "Modeling of fouling reduction by secondary membranes" Journal of Membrane Science, volume 168 , numéro 1-2, 243–258.

Kumar Vasanth K. (2006). "A note on the comments by Dr. Y.S. Ho on "Remediation of soil 1679 contaminated with the heavy metal (Cd^{2+})". Journal of Hazardous Materials 136(3): 993-994.

Kumar Vasanth K.,Porkodi K.(2007)."Batch adsorber design for different solution volume/adsorbent mass ratios using the experimental equilibrium data with fixed solution volume/adsorbent mass ratio of malachite green onto orange peel". Dyes and Pigments. 74: 590-594

Leyva-Ramos R., Rivera-Utrilla J., Medellin-Castillo N. A., Sanchez-Polo M. (2010). "Kinetic modeling of fluoride adsorption from aqueous solution onto bone char". Chemical Engineering Journal, 158(3): 458-467.

Li, Q., Xu, Z., Pinnau, I. (2007). " Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux". Journal of Membrane Science, volume 290, numéro 1-2, 173-181.

Ljung L., Glad T. (1994). "Modelling of dynamic systems". Prentice Hall, 1ère Edition.

Lonsdale H.K., (1996). "Membranes and membrane processes". Chapter 1: pp. 1–13. [doi:10.1016/S0927-5193(96)80020-9].

Lycon, D. S., (1999). "Flux Enhancement and fouling reduction in a centrifugal membrane process" Thése de Doctorat, Université de Victoria Canada .

Mahdad A., Laidi M., Hanini S., Hentabli M., Benhelal M. (2021). "Modelling the Drying Kinetics of Apple (Golab Variety): Fractional Calculus vs Semi-empirical Models". *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*. vol. 70, no 5-6, 251-262.

Meyer W. J. (1984). "Concepts of mathematical modeling". McGraw-Hill, New York.

Mirjalili, S. (2016). "Dragonfly algorithm: A new meta-heuristic optimization technique for solving single-objective, discrete, and multi-objective problems". Neural Computing and Applications. 27(4), 1053-1073.

Mokarizadeh, H., Raisi, A. (2021). "Industrial wastewater treatment using PES UF membranes containing hydrophilic additives: Experimental and modeling of fouling mechanism". *Environmental Technology & Innovation*, 101701.

Mondal,S.,Sirshendu.D.E.(2010)."A fouling model for steady state crossflow membrane filtration considering sequential intermediate pore blocking and cake formation ". *Separation and Purification Technology*, volume. 75, no 2, 222-228.

Moussout H.,Ahlafi H.,Aazza M.,Maghat H.(2018). "Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models ‘’Karbala International Journal of Modern Science, vol 4 ,244-254

Najari, S.,Saeidi S.,Grof G.,Keil F.J,Rodrigues A.E. (2020). "Kinetic parameters estimation via dragonfly algorithm (DA) and comparison of cylindrical and spherical reactors performance for CO2 hydrogenation to hydrocarbons". Energy conversion and management. vol. 226,113550.

Nouri L., Ghodbane I.,Hamdaoui O., Chiha M.(2007). "Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran" Journal of Hazardous Materials 149 .115–125

Obembe, A.D., Al-Yousef, H.Y., Hossain, M.E., Abu-Khamsin, S.A.(2017). " Fractional derivatives and their applications in reservoir engineering problems: A review ". Journal of Petroleum Science and Engineerin, volume 157, 312-327

Oldham K.B, Spanier.J, (1974). "The Fractional Calculus : theory and applications of differentiation and integrations to arbitrary order ". NewYork, Academic Press

Özer A. (2007). " Removal of Pb (II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran". Journal of Hazardous Materials, 141(3): 753-761.

Palappan A.,Thangavelu J., (2018)'' A new meta heuristic dragonfly optimizaion algorithm for optimal reactive power dispatch problem'' Gazi University Journal of Science 31(4), 1107-1121

Pedro H, Massinga Jr, W. F Walter F, De Vaal L.P, Atanasova M.(2010). "Alkyl ammonium intercalation of Mozambican bentonite"*J. Applied Clay Science* 49(3):142-14

Perfilov V. (2018). ''Mathematical modelling of membrane separation processes ''. Chemical and Process Engineering. Université Montpellier; Technical University of chemistry and technology (Prague); Katholieke universiteit te Leuven (1970-..)

Podlubny I. (1999).''Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications''Chapitre 2 ''Fractional derivates and integral''**.** Elsevier, Mathématiques en sciences et en génie**,** Volume 198 , 41-119

Pontié, M., et al.(2001). "Les techniques séparatives à membranes : théorie, applications et perspectives". Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité,p 212**.**

Pouliot Y. (2008). "Membrane processes in dairy technology-From a simple idea to worldwide panacea". Int. Dairy Journal. 18(7) :735-740

Ramírez, C. Astorga, V. Nuñez, H. Jaques, A. Simpson, R. (2017). "Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature" Journal of Food Process Engineering 1–10.

Rasmuson A., Andersson B., Olsson L., Andersson R. (2014). "Mathematical Modeling in Chemical Engineering". Cambridge University Press, Cambridge.

Schnabel R., Langer P., et Breitenbach S. (1988). "Separation of protein mixtures by Bioran porous glass membranes". Journal of membrane science, vol. 36, p. 55-66.

Salman J.M., Hussein F.H. (2014). "Batch Adsorber Design for Different Solution Volume/Adsorbate Mass Ratios of Bentazon, Carbofuran and 2,4-D Adsorption on to Date Seeds Activated". International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 2:1. [DOI: 10.4172/2380-2391.1000120].

Sahoo T.R., Prelot. B (2020)."Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology'', ''. 162-222 . Chapitre 7 de "Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants" 1st Edition

Silva F. S., Moreira D. M., Moret M. A. (2018). "Conformable laplace transform of fractional differential equations". *Axioms* **7** x 1–12 .

Simonin J. P. (2016). "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics". Chemical Engineering Journal, vol 300, 254-263.

Simpson R. Jaques A. Nun H. Ramirez C. Almonacid, A. (2012). ''Fractional calculus as a mathematical tool to improve the modeling of mass transfer phenomena in food processing'', Food Engineering Reviews, vol 4 numéro 4 ,45–55

Sioutopoulos D. C., Karabelas A. J. (2016)." Evolution of organic gel fouling resistance in constant pressure and constant flux dead-end ultrafiltration: Differences and similarities". Journal of Membrane Science, vol *511*, 265-277.

Slimane F.Z., Ellouze F., Ben Amar N.(2018). "Fouling mechanism identification and backwash parameters screening–Seawater ultrafiltration case." Environmental engeneering research, 24, (2)

Sprouse B.P.(2010).''Computational Efficiency of Fractional Diffusion Using Adaptive Time Step Memory and the Potential Application to Neural Glial Networks.

Taghavijeloudar M., Park J., Han M., Taghavi A. (2019).“ A new approach for modeling flux variation in membrane filtration and experimental verification“. *Water research*, *166*, 115027

Tien C., Ramarao B., Rakesh Y. (2014). “A blocking model of membrane filtration”. Chemical Engineering Science. vol111,421–431..

Tenreiro Machado J., Kiryakova V., Mainardi F. (2011)'' Review :Recent history of fractional calculus'' .Communications in nonlinear science and numerical simulation. Vol 16 Issue 3 1140–1153

Tien C., Ramarao B. (2011). "Revisiting the laws of filtration: an assessment of their use in identifying particle retention mechanisms in filtration". Memb Sci Journal. Vol 383, 17-25.

Tran H.N., You S. J., Hosseini-Bandegharaei A., Chao H. P. (2017). "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review". Water research, vol 120, 88-116.

Tseng R. L., Wu P. H., Wu F. C., Juang R. S. (2014). "A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-nth-order equation". Chemical Engineering Journal,vol 237, 153-161.

Uzun I. (2006). "Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan". Vol 70, no 2, 76–83.

Vasanth Kumara K., Porkodi K., Rocha F. (2008). “Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions". Journal of Hazardous Materials. Vol 151, 794–804.

Vadivelan V., Kumar. K V (2005). “Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk”. Journal of Colloid and Interface Science. Vol 286, 90–100.

Xiao K., Mod Y., Sune J., Wang M., Shuai Liang S., Wang X., Huang X., Waite T.D. (2019). "An extended standard blocking filtration law for exploring membrane pore internal fouling due to rate-determining adsorption." Separation and Purification Technology, vol 212 ,974-979.

Xu H., Xiao K., Yu J.,Huang B., Wang X., Liang S., Wei C., Wen X., Huanget X. (2020)."A simple method to identify the dominant fouling mechanisms during membrane filtration based on piecewise multiple linear regression'' *Membranes,* vol 10 ,numéro 8, page 171.

Xue A. (2017). “Inverse Laplace transforms involving fractional and irrational operations”. Fractional-Order Control Syst. 353–356.

2. THESES DE DOCTORAT

Adda A. (2019). "Modélisation dynamique et optimisation d'un système hybride de dessalement membranaire fonctionnant en énergie solaire". Thèse de doctorat, Université Yahia Fares, Médéa.

Ahoule D.G.M.(2016) "Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso" Thése de doctorat, Université Montpellier.

Ammi Said A. (2019). "Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires". Thèse de Doctorat, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

Ammi Y.(2018). "Modélisation des phénomènes de transport lors d'osmose inverse/nanofiltration. Thèse de doctorat, Université Yahia Farés, Médéa.

Ben Hassen I. (2014). "Analyse multi-échelle de la filtration sur microsieve de particules modèles inertes et biologiques : caractérisation in situ du dépôt par microscopie confocale". Thèse de Doctorat, Université de Toulouse INSA.

Bensid N. (2016). "Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques". Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba.

Ben Soltane H. (2014). "Approche compréhensive de la perméation en nanofiltration organique par des membranes denses de type polyuréthane et polydiméthysiloxane : application au fractionnement de solutions diluées. Alimentation et Nutrition". Thèse de Doctorat, Université de Lorraine.

Betka. A (2019). "Estimation de mouvement par les techniques métaheuristiques". Thèse de Doctorat. Université Mohamed Khider de Biskra.

Bikai J. (2015). "Etude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultrafiltration et de nanofiltration". Thèse de Doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse.

Bodin A. (2018). Stratégie de modélisation et d'optimisation des performances de l'ultrafiltration pour le fractionnement d'hydrolysats protéiques. Thèse de Doctorat,Université de Lorraine.

Bouchaud A. (2004). "Etude de la nanofiltration pour son intégration dans les procédés de production d'acides organiques". Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Chabane M. (2015). "Étude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes". Thèse de doctorat, Université d'Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

Dompé G., Ahoulé, M. (2016). "Performances comparatives des techniques de nanofiltration et d'osmose inverse pour le traitement d'eau de consommation contaminée à l'arsenic au Burkina Faso". Thèse de doctorat, Université Montpellier, Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement.

Espinasse B. (2003). '' Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage''. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier Toulouse III.

Günher J. (2009). "Caractérisation et optimisation des phénomènes de transfert dans un double bioréacteur à membranes". Thèse de Doctorat, Université de Toulouse.

Hachimi H.(2013).'' Hybridations d'algorithmes métaheuristiques en optimisation globale et leurs applications.Thèse de Doctorat de l'INSA de Rouen et en cotutelle avec l'École d'ingénieurs Mohammadia de Rabat, Maroc.

Harrelkas F. (2008). "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile". Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine et université Cadi Ayyad institut national de Marrakech.

Jacquin C. (2017). "Caractérisation de la Matière Organique Dissoute (DOM) et de ses interactions avec une séparation par membrane pour l'amélioration du contrôle des BioRéacteurs à Membranes (BàM) «. Thèse de doctorat. Université de Montpellier.

Jantaporn W. (2016). "Technologies membranaires innovantes pour la réutilisation des eaux". Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Khalouta.,A. (2019) Résolution des équations aux dérivées partielles linéaires et non-linéaires moyennant des approches analytiques. Extension aux cas d'EDP d'ordre fractionnaire. Thèse de doctorat. Université de Sétif Ferhat Abbas 1

Lebleu N. (2007). "Désinfection des eaux par procédés membranaires : Etude des mécanismes de transfert des bactéries". Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Leitner L. (2013) ''Etude dun procédé de filtration membranaire à sélectivité variable et contrôlée utilisant des membranes de polydiméthylsiloxane en milieu organique : application à la séparation de peptides''. Thése de doctorat université de Lorraine

Leulmi F. (2015). ''Synthèse des Filtres Fractionnaires Numériques: Algorithmes et Applications''. Thése de doctorat université 20 Aout 1955 de Skikda

Mahdad A. (2021). "Modélisation fractionnelle du séchage solaire. Thèse de doctorat, Université Yahia Fares, Médéa.

N'doye,I. (2011) "Généralisation du lemme de Gronwall-Bellman pour la stabilisation des systèmes fractionnaires" Thése de Doctorat de l'Universit´e Henri Poincaré – Nancy 1 et de l'Université Hassan II A¨ın Chock – Casablanca

Nguyen T.V.N.(2018). "Étude des mécanismes de transferts des solutés neutres et chargés en nanofiltration dans des milieux hydro-alcooliques". Thèse de Doctorat, Université Rennes 1.

Nordine N. (2018). "Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique". Thèse de Doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbès.

Pontalier P. Y. (1996). "Identification et modélisation du transfert de matière dans des membranes de nanofiltration". Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de lorraine.

Rebouh S. (2015).''Utilisation des différentes techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption solide-liquide : étude comparative'' Thèse de Doctorat ,Université Yahia Farés de Médéa.

Reiller P.E. (1993). "Utilisation des milieux dispersés pour la détermination des lanthanides et des actinides dans les eaux naturelles : application à l'uranium". Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI.

Rezazi S.(2017) ''Etude de l'extraction des huiles essentielles : Application sur quelques plantes medicinales d'Algerie''.Thèse de doctorat , Université Yahia Farés de Médéa.

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.

Rouquié, C.(2018) . ''Microfiltration de jus de fruits et suspensions à base de fruits: faisabilité et performances d'une filtration par membranes immergées''. Thèse de doctorat. Université Montpellier

Savart, T. (2013). "Conception et réalisation de fibres creuses industrielles d'ultrafiltration, en polyfluorure de vinylidéne (PVDF) contenant des copolymères à blocs". Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse III

Tamas,A.P. (2004)."Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface" Thèse de Doctorat, Université Laval Québec

Tellab.B. (2018). "Résolution des équations différentielles fractionnaires" Thése de Doctorat .Université des Frères Mentouri Constantine -1

.

3. MEMOIRES DE MAGISTER

Almusharref A. (2011). " Development of fractional trigonometry and an application of fractional calculus to pharmacokinetic model " Thèse de Magister, paper 1048. Université de Western kentuky, USA.

Bekhti S. (2016). "Etude du colmatage d'une membrane d'osmose inverse". Thèse de Magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene USTHB.

Boukaous N. (2014). "Extraction du Colorant Noir Bleu Naphtol et du médicament Ibuprofène en milieu Aqueux par Membrane Liquide Emulsionnée". Thèse de Magister, Université Badji Mokhtar de Annaba, Algérie

.

Cheballah F.(201). "Commande des systèmes fractionnaires: approche dans l'espace d'état" Thèse de magister. Université Mouloud Mammeri , Tizi-Ouzou

Hammouche S.(2012) "Identification d'un modèle fractionnaire à l'aide des réseaux de neurones". Mémoire de Magistèr. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.

Lachebi S. (2009). "Valorisation des rejets de l'industrie laitière par techniques membranaires UF". Thèse de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes.

Mesli C. (2010). "Renforcement du prétraitement de l'eau de mer par ultrafiltration". Thèse de Magister, Université Saad Dahlab de Blida.

Oukacine S.(2012).''Identification des systèmes non linéaires : Application au cas des systèmes d'ordre non entier ». Mémoire de Magistère. Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou.

4. RAPPORTS ET ETUDES D'EXPERTISES

Berland J. M., Juery C. (2002). "Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau". Document Technique du fonds national pour le développement des adductions d'eau FNDAE N°14, office international de l'eau Snide.

Markets and Markets (2019). "Membrane Filtration Market by Type (RO, UF, MF, NF), Application (Water, Dairy, Drinks & Concentrates, Wine & Beer), Module Design (Spiral, Tubular, Plate & Frame), Membrane Material (Polymeric & Ceramic), and Region - Global Forecast to 2025". Rapport d'étude FB 6183. np : 173. [https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/membrane-filtration-market]

Verified Market Research VMR (2019). "Membrane Filtration Market By Type (Ultrafiltration, Microfiltration, Nanofiltration), By Application (Water & wastewater, Food & beverages), By Module design (Spiral wound, Tubular system, Plate & frame and hollow fiber), By Geographic Scope & Forecast". Rapport d'étude ID :9231. np : 99. [https://www.verifiedmarketresearch.com/product/membrane-filtration-market].

5. SUPPORTS PEDAGOGIQUES

Cheraitia A. (2015). "Membranes et procédés membranaires". Polycopié de cours. Université 08 MAI 1945 de Guelma.

Métaiche M. (2014). "Technologie membranaire". Polycopié de cours. Université de Bouira.

Chemistry in Industry
JOURNAL OF CHEMISTS & CHEMICAL ENGINEERS OF CROATIA
Publisher: Croatian Society of Chemical Engineers

MAAMAR LAIDI
Laboratory of Biomaterials and Transport Phenomena (LBMPT)
University of Médéa
Médéa, Algeria

DECLARATION OF ACCEPTANCE FOR PUBLICATION

t is our pleasure to inform you that your paper entitled

Fractional Calculus based Modelling of Membrane Filtration

Chehrazad Mesli, Maamar Laidi, Salah Hanini, Asma Adda, Mohammed Moussaoui, Mohamed Hentabli after the conclusion of the reviewing/revision process accepted for publicat in the journal *Kemija u industriji* under the category **SCIENTIFIC PAPER** and it will be published in one of the following issue of according to the order of arrival

ZAGREB HDKI HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA HRVATSKA

Yours sincerely,

rof. Nenad Bolf

Chemistry in Industry
JOURNAL OF CHEMISTS & CHEMICAL ENGINEERS OF CROATIA
Publisher: Croatian Society of Chemical Engineers

MAAMAR LAIDI
Laboratory of Biomaterials and Transport Phenomena (LBMPT)
University of Médéa
Médéa, Algeria

DECLARATION OF ACCEPTANCE FOR PUBLICATION

t is our pleasure to inform you that your paper entitled

Fractional Calculus based Modelling of Membrane Filtration

Chehrazad Mesli, Maamar Laidi, Salah Hanini, Asma Adda, Mohammed Moussaoui, Mohamed Hentabli after the conclusion of the reviewing/revision process accepted for publicat in the journal *Kemija u industriji* under the category **SCIENTIFIC PAPER** and it will be published in one of the following issue of according to the order of arrival

ZAGREB HDKI HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA HRVATSKA

Yours sincerely,

rof. Nenad Bolf

HDKI HRVATSKO DRUŠTVO KEMIJSKIH INŽENJERA I TEHNOLOGA
UDK 66:54(05)
CODEN: KJUIAR
ISSN: 0022-9830
EISSN: 1334-9090
https://doi.org/10.15255/KUI

Chemistry in Industry
Journal of Chemists and Chemical Engineers of Croatia



LATEST ISSUE
ISSUE ARCHIVE
AUTHORS/REVIEWERS
INSTRUCTIONS
FAQ
SUBMIT PAPER
MY PAPERS
ABOUT THE JOURNAL
EDITORIAL OFFICE
PUBLISHER
METRIC VALUES
PLAGIARISM POLICY
COPYRIGHT POLICY
USEFUL LINKS
SUPPORTED BY
ADVERTISING
SUBSCRIPTION
EDITIONS
NEWS
E-NEWSLETTER
CONTACT
LOCATION

MY PAPERS

Paper title: **Fractional Calculus-based Modelling of Membrane Filtration**

Abstract: The aim of this work is to model membrane filtration process using an alternative approach based on fractional calculus (FC). The considered experimental data in this study were extracted from published studies in literature. The data used in FC models contains two inputs namely initial concentration and time, and volume of filtrate as an output. The FC kinetic constants were tuned by fitting the experimental and predicted data through using dragonfly algorithm implemented in MATLAB programming software. The performance of the developed models is conducted using different metrics by comparing the experimental against the predicted data. The developed fractional model with nth order has presented very acceptable metrics in comparison to the pseudo nth order and displayed strong potential for estimating the volume of filtrate

Download paper: KUI-07-2021.docx

PAPER TRACKING

Paper has passed review and is being prepared for publish.

Date paper submitted: 22.01.2021.

Date review started: 25.01.2021.

Date review finished:

< < Return to list of articles

DOAJ DIRECTORY OF OPEN ACCESS JOURNALS
Clarivate Analytics
Hrvatski arhiv weba Croatian Web Archive
crossref

Fractional Calculus-based Modelling of Membrane Filtration

Chehrazad Mesli,[a,b] *Maamar Laidi*,[a*] *Salah Hanini*,[a] *Asma Adda*,[a] *Mohammed Moussaoui*,[c] and *Mohamed Hentabli*[a,d]

[a] Laboratory of Biomaterials and transfer phenomena, University of Médéa, Algeria

[b] University Djilali Bounaama Khemis Miliana, Algeria

[c] University of Bouira, Bouira, Algeria

[d] Laboratory Quality Control, Physico-Chemical Department, Antibiotical Saidal of Médéa, Algeria

[*] Corresponding author: LAIDI Maamar, maamarw@yahoo.fr

Abstract

The aim of this work is to model the deep bed and cake filtration process using an alternative approach based on a fractional calculus (FC). The considered experimental data in this study were extracted from the published studies in literature. The data used in FC models contains two inputs namely initial concentration and time, and volume of filtrate as an output. The FC kinetic constants were tuned by fitting the experimental and predicted data through Dragonfly algorithm implemented in MATLAB programming software. The performance of the developed models is conducted using different metrics by comparing the experimental against the predicted data. The developed fractional model with n^{th} order has presented very acceptable metrics in comparison to the pseudo-n^{th} order and displayed strong potential for estimating the volume of filtrate.

Keywords

Fractional calculus, Dragonfly algorithm, membrane filtration

1. Introduction

Fractional calculus (FC) and its applications are becoming fruitful field of research used to enhance the quality of the ordinary calculus. FC can deal with integrals and derivatives to an arbitrary order (real or complex). FC are good data fitting, non-locality description and easy-to-use, and disadvantages include physical interpretation, parameters determination. and three-dimensional analysis.[1]

Recently, several works have presented the powerful fitting tool to model the behaviour of numerous chemical engineering processes. In particular, describing flotation kinetics,[2] drying processes,[1,3–10] chaotic systems,[11] extraction processes,[12] pharmacokinetic,[13] transport

phenomena,[14–16] and biochemical reactions.[17] As the best to our knowledge there is no work related to membrane filtration modelling using the fractional calculus.

The novelty of this work is to use the fractional calculus hybrid with recent optimisation algorithm to model the membrane filtration process in comparison to the conventional modelling.

2. Adsorption kinetics fractional modelling

Various physical or pseudo laws have been presented in literature based on the phenomenological hypothesis to model the adsorption process.[18] These hypothesis can cause a deviation of the mathematical solution compared to the experimental data set. Recently, a new approach has been proposed by *A. Adda et al.*[18] overcoming certain hypothesis and addressing the filtration as adsorption. In order to take into account the change in filtration rate over time, assuming that the chemical spaces present in the feed can be adsorbed by the membrane and/or by the cake formed, the adsorption rate is given by the n^{th} pseudo-order expression as follows:[18]

$$q(t) = k_n(q_{\max} - q_t)^n \tag{1}$$

where n is the real number ($n \in R^+$), $q(t)$ and $q_{\max}$ are the adsorbed amount of chemical substances at time t and the maximum adsorption capacity by the membrane (mg g^{-1}), and k_n is the constant of the reaction rate $[(\frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{g}})^{1-\mathrm{n}}\mathrm{s}^{-1}]$. The adsorbed amount by the membrane can also be written as follows as it is different from that presented initially in the feed flow:[19]

$$q(t).M = \delta.V(t).C_0 \tag{2}$$

where M is the membrane weight, $V(t)$ is the cumulative filtrate volume at time t, C_0 is the initial mass concentration in the feed flow, and δ is the retention rate of the membrane ($0 < \delta < 1$), where $\delta = 0$ means no adsorption, and $\delta = 1$ means total adsorption.[18] Replacing Eq. (1) in Eq. (2) gives Eq. (3) expressed as follows:[18]

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t} = K_n(V_{\max} - V(t))^n \\ V(t=0) = V(0) = 0 \\ \lim\limits_{t\to\infty} V(t) = V_{\max} \\ K_n = k_n.\left(\frac{\delta.C_0}{M}\right)^{n-1} \end{cases} \tag{3}$$

2.1. Fractional 1st order calculus-based modelling $0 < \alpha < 1$ and $n = 1$

Some simplifications have been done on the Eq. (3) to facilitate its fractional solution by putting: $v(t) = V_{\max} - V(t)$, the time derivation of this equation can lead to $\frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t} = -\frac{dv(t)}{\mathrm{d}t}$.

The system 3 can be represented as follows:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = -K_1(v(t))^1 \\ v(0) = V_{\max} \\ K_1 = k_1.\left(\frac{\delta.C_0}{M}\right)^0 = k_1 \end{cases} \quad (4)$$

The fractional representation in terms of Caputo derivative of the Eq. (4) can be expressed as follows:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}^\alpha v(t)}{\mathrm{d}^\alpha t} = {}_0D_t^\alpha v(t) = -K_{1f}v(t) \\ v(0) = V_{\max} \end{cases} \quad (5)$$

where 0 and t are the limits of the operation, α is the fractional order. Eq. (5) is solved using direct and inverse Laplace Transform (DLT/ILT),[20,21] the final solution is given in Eq. (6):

$$V(t) = V_{\max}\left[1 - \sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n.K_{1f}^n.t^{\alpha n}}{\Gamma(\alpha.n+1)}\right] = V_{\max}\left[1 - E_\alpha\left(-K_{1f}.t^\alpha\right)\right] \quad (6)$$

where $\Gamma(x)$ is the Euler Gamma function, $x \in R^+$. This function can satisfy the following functional equations $\Gamma(x+1) = x\Gamma(x)$ and $x\Gamma(x) = (x-1)!$.[22] This function is already programmed in MATLAB software as gamma(x). The crucial part of the fractional calculus is the optimisation of the model parameters $\{K_{1f}$ and $\alpha\}$. In fractional calculus, $E_\alpha(x)$ is the Mittag-Liffler's which can be presented in the following form $E_\alpha(x) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{x^k}{\Gamma(1+\alpha k)}$. If $\alpha = 1$ and for long drying times, the Mittag–Leffler equation converges to the exponential function based on a Taylor series and expressed by the following relation $E_1(x) = \sum_{k=0}^{\infty}\frac{x^k}{\Gamma(1+k)} = e^x$ [1].

2.2. Fractional 2nd order calculus based modelling $0 < \alpha < 1$ and $n=2$

For the pseudo 2nd order, Eq. (3) can be written as follows:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t} = K_2(V_{\max} - V(t))^2 \\ V(t=0) = V(0) = 0 \\ K_2 = k_2.\left(\frac{\delta.C_0}{M}\right)^1 \end{cases} \quad (7)$$

This equation can be simplified using, $v(t) = \frac{1}{V_{\max} - V(t)}$, the time derivation of this equation can lead to $\frac{\mathrm{d}V(t)}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{v(t)^2}\frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t}$ and replacing $v(t)^2 = \frac{1}{(V_{\max} - V(t))^2}$. Eq. (7) can be written as follows:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = K_2 \\ v(0) = \frac{1}{V_{\max}} \end{cases} \quad (8)$$

The fractional representation is:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}^{\alpha} v(t)}{\mathrm{d}^{\alpha} t} = {}_0D_t^{\alpha} v(t) = K_{2f} \\ v(0) = \frac{1}{V_{\max}} \end{cases} \tag{9}$$

Based on a Caputo derivative, the solution of this differential equation is done using direct and inverse Laplace Transform. Eq. (9) can be written as follows:

$$v(t) = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_{2f} t^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1)} \tag{10}$$

or:

$$V(t) = V_{\max}\left[1 - \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+1)+V_{\max} K_{2f} t^{\alpha}}\right] \tag{11}$$

2.3. Fractional n^{th} order calculus based modelling $0 < \alpha < 1$ and $n \neq 1$

The n^{th} solution of the fractional differential equation can be found by putting first $v(t) = \frac{1}{(V_{\max} - V(t))^{n-1}}$. Eq. (3) can be expressed as follows:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}v(t)}{\mathrm{d}t} = K_n(n-1) \\ v(0) = \frac{1}{{V_{\max}}^{n-1}} \\ K_n = k_n.\left(\frac{\delta.C_0}{M}\right)^{n-1} \end{cases} \tag{12}$$

The fractional representation is:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}^{\alpha} v(t)}{\mathrm{d}^{\alpha} t} = {}_0D_t^{\alpha} v(t) = K_{nf}(n-1) \\ v(0) = \frac{1}{{V_{\max}}^{n-1}} \end{cases} \tag{13}$$

The solution of this differential equation using Caputo derivative and based on a direct and inverse Laplace transform is given as follows:

$$v(t) = \frac{\Gamma(\alpha+1) + (n-1)K_{nf}{V_{\max}}^{n-1} t^{\alpha}}{\Gamma(\alpha+1){V_{\max}}^{n-1}}$$

or:

$$V(t) = V_{\max}\left[1 - \frac{\Gamma(\alpha+1)}{\Gamma(\alpha+1)+(n-1)K_{nf}{V_{\max}}^{n-1} t^{\alpha}}\right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{14}$$

Eqs. (6), (11), and (14) are the novel developed fractional models for modelling the membrane filtration. If we replace $\alpha = 1$ in Eqs. (6), (11), and (14) we get the first, second, and n^{th} pseudo-order models developed in the paper.[18]

3. Results and discussion

In this work, the data set for deep bed filtration used for the validation of the fractional models were extracted from this paper using digitizer software [18,23]. DA is considered as flexible optimisation method since it presents some advantages. Namely it can work based on a few controlling parameters,[25] it has been used in different domains in research or industrial applications. The Fractional and the ordinary optimal values of parameters were tuned by fitting the experimental and predicted data using Dragonfly optimisation algorithm implemented in MATLAB programming software[24]. The optimal values of parameters were obtained by minimization of the objective function between experimental and predicted values. Table 1 represents the expressions of the used metrics to measure performance of the developed models, namely the determination coefficient (R^2), variance accounted for (VAF) metric, root mean squared error (RMSE), and mean absolute error (MAE). Generally, the value of 0 is the best for the MAE and RMSE and the value of 1 or 100 % is the best for R^2 or VAF, respectively.[26] All these metrics were programmed and calculated using MATLAB software. The designed MATLAB program and the data set in excel file used to tube the optimal values of parameters is presented with this paper as supplementary data 1 and 2.

Table 1 – Expressions of statistical indicators

Names	Metric expression
MAE	$\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left\|V_{\mathrm{exp},i}-V_{\mathrm{pred},i}\right\|$
RMSE	$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\mathrm{exp},i}-V_{\mathrm{cal},i}\right)^2}{N}}$
VAF	$\left[1-\frac{\mathrm{var}\left(V_{\mathrm{exp}}-V_{\mathrm{cal}}\right)}{\mathrm{var}\left(V_{\mathrm{exp}}\right)}\right]\cdot 100$
R^2	$1-\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\mathrm{exp},i}-V_{\mathrm{pred},i}\right)^2}{\sum_{i=1}^{N}\left(V_{\mathrm{exp},i}-\overline{V_{\mathrm{exp},i}}\right)^2}$

Table 1 presents a comparison between fractional and ordinary models versus experimental data in terms of determination coefficient, root mean squared error, mean squared error variance accounted. In addition, all model optimal parameters are presented for the ordinary and the fractional.

Table 2 – Comparison of different metrics and kinetic parameters between fractional calculus developed in this study and ordinary models[18]

Concentration	$c = 0.5\ g\,L^{-1}$		$c = 1\ g\,L^{-1}$		$c = 1.4\ g\,L^{-1}$		$c = 2\ g\,L^{-1}$		$c = 5\ g\,L^{-1}$	
	Ordinary	Fractional	Ordinary	Fractional	Ordinary	Fractional	Ordinary	Fractional	Ordinary	Fractional
n_1	1	**1**	1	**1**	1	**1**	1	**1**	1	**1**
n_2	2	**2**	2	**2**	2	**2**	2	**2**	2	**2**
$n_{optimal}$	1.1450	**1.7478**	1.5715	**1.1841**	1.1150	**1.0561**	1.9561	**1.0571**	2.0834	**2**
k_1 / min^{-1}	3.359	**0.0012**	8.422	**0.021**	5.380	**0.0010**	3.972	**0.0056**	3.374	**0.0039**
$k_2 / mg(g\,min^{-2})$	$8.91 \cdot 10^{-4}$	$\mathbf{2.724 \cdot 10^{-4}}$	$1.60 \cdot 10^{-3}$	$\mathbf{2.4839 \cdot 10^{-4}}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$\mathbf{3.244 \cdot 10^{-4}}$	$3.10 \cdot 10^{-3}$	**0.0046**	$4.40 \cdot 10^{-3}$	**0.0046**
$k_{optimal} / mg\,g^{-(1-n)}s^{-1}$	$6.69 \cdot 10^{-4}$	**0.0014**	$1.10 \cdot 10^{-3}$	**4.0968**	$1.10 \cdot 10^{-3}$	**2.9937**	$2.90 \cdot 10^{-3}$	**12.3290**	$5.00 \cdot 10^{-3}$	**0.0012**
α_{1f}	1	**0.8994**	1	**0.8712**	1	**1.0441**	1	**0.7284**	1	**0.7873**
α_{2f}	1	**1.0758**	1	**1.2747**	1	**1.2418**	1	**0.8541**	1	**0.9920**
α_{1nf}	1	**0.9389**	1	**0.6685**	1	**0.6909**	1	**0.4784**	1	**0.3905**
R_1^2	0.313	**0.9982**	0.540	**0.9823**	0.255	**0.9080**	0.289	**0.9914**	0.413	**0.9592**
R_2^2	0.978	**0.9888**	0.975	**0.9822**	0.972	**0.9964**	0.989	**0.9927**	0.952	**0.9899**
$R^2_{optimal}$	0.997	**0.9980**	0.983	**0.983**	0.993	**0.9989**	0.989	**0.9948**	0.953	**0.9904**
$RMSE_1$	0.285	**0.0158**	0.191	**0.03519**	0.151	**0.06417**	0.127	**0.0147**	0.074	**0.0194**
$RMSE_2$	0.0494	**0.0127**	0.0413	**0.03513**	0.0290	**0.01228**	0.0171	**0.01349**	0.0225	**0.0210**
$RMSE_{optimal}$	0.0208	**0.0125**	0.0364	**0.03165**	0.0171	**0.009134**	0.0171	**0.01139**	0.0215	**0.0094**
MAE_1	0.501	**0.0128**	0.298	**0.02496**	0.364	**0.03918**	0.378	**0.0125**	0.446	**0.0158**
MAE_2	0.421	**0.0096**	0.257	**0.02366**	0.419	**0.0086**	0.409	**0.01126**	0.445	**0.0174**
$MAE_{optimal}$	0.3870	**0.0099**	0.2690	**0.020343**	0.3930	**0.0064**	0.3185	**0.0089**	0.2141	**0.0065**
$VAF_1 / \%$		**99.82**		**98.23**		**90.81**		**99.14**		**96.04**
$VAF_2 / \%$		**99.88**		**98.23**		**99.64**		**99.27**		**99.06**
$VAF_{optimal} / \%$		**99.80**		**98.57**		**99.89**		**99.48**		**99.04**
V_{max}		**1.3803**		**1.1841**		**0.9002**		**0.7781**		**0.3500**

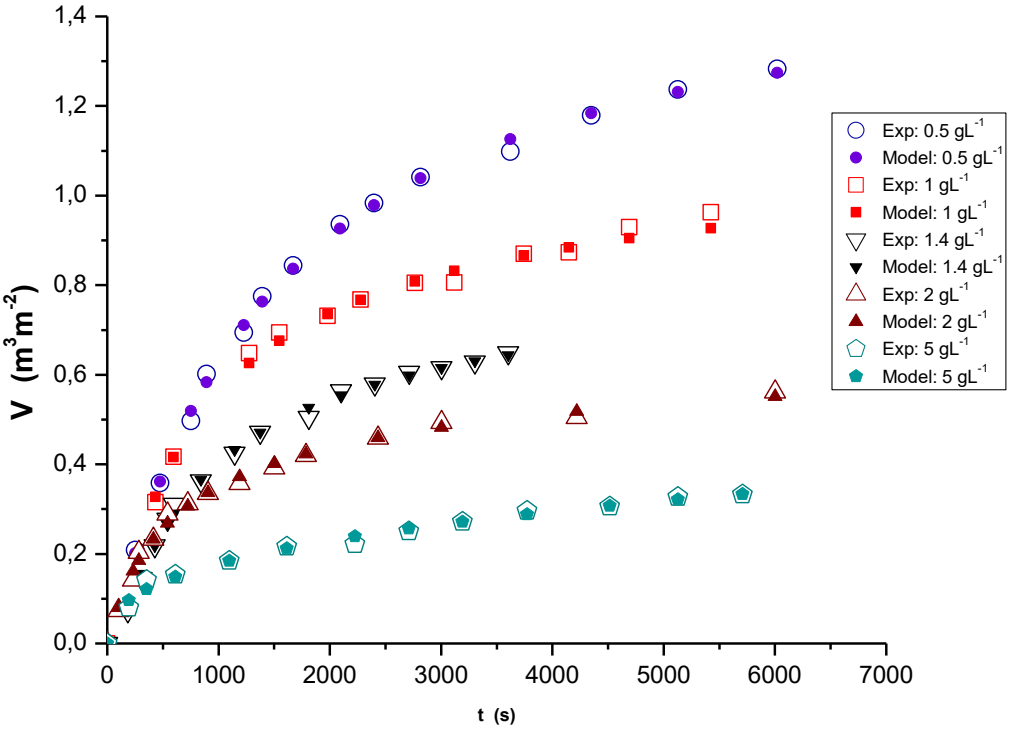


Fig. 1 – Comparison between calculated *vs* experimental volume against time for deep bed filtration.

Fig. 1 shows a comparison between the experimental and predicted volume by FC against time. When the curves are examined carefully, it is seen that the experimental results and the fractional predictions have the same trends and are in good agreement for the five selected concentrations. The good agreement between the experimental and the predicted values by n^{th} fractional calculus was found with the concentration of 1.4 gL^{-1} with higher determination coefficient and lower RMSE, MAE and VAE% {0.9989, 0.009134 0.0064 and 99.89} in contrast to the ordinary solution that was found with {0.993, 0.0171, 0.0064}. The higher deviation was found with the concentration of 1 gL^{-1} with {0.983, 0.03165, 0.020343 and 98.57} in comparison to the experimental data with {0.983, 0.0364, 0.2690 and 98.57%}. Overall and according to the obtained results, it is clear that the fractional calculus can be used in deep bed filtration.

Fig. 2 shows another comparison between second and nth order of fractional modelling and pseudo second order of the ordinary solution in terms of RMSE showing the flexibility of the fractional calculus to model the deep bed filtration in the range of the selected concentrations.

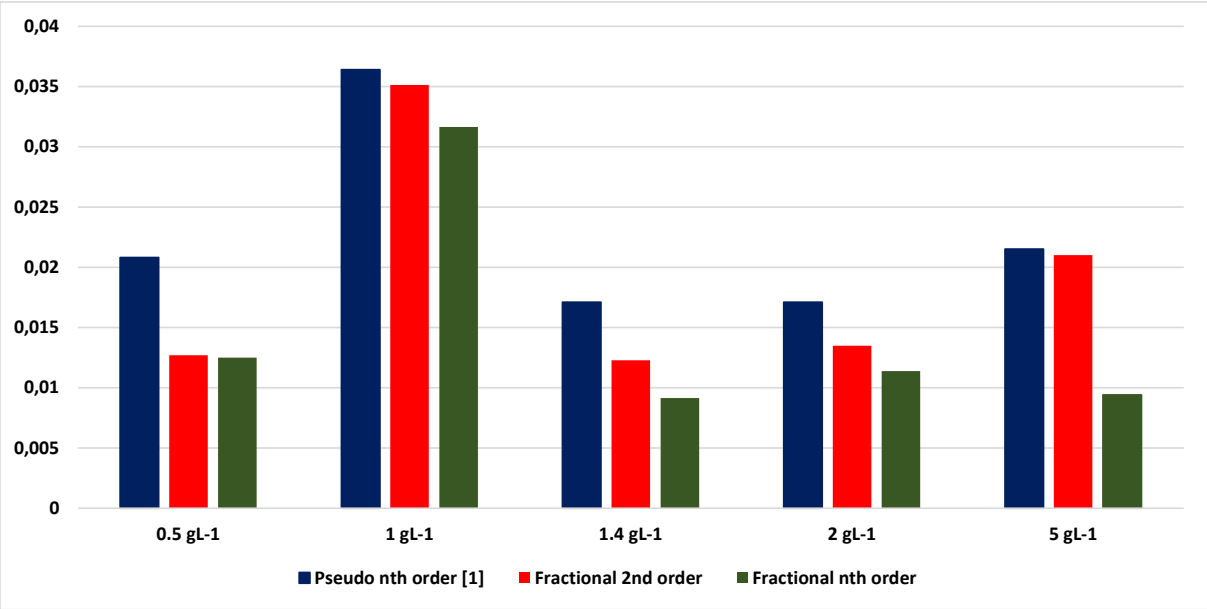


Fig. 2 – RMSE bar plot comparison of the developed models

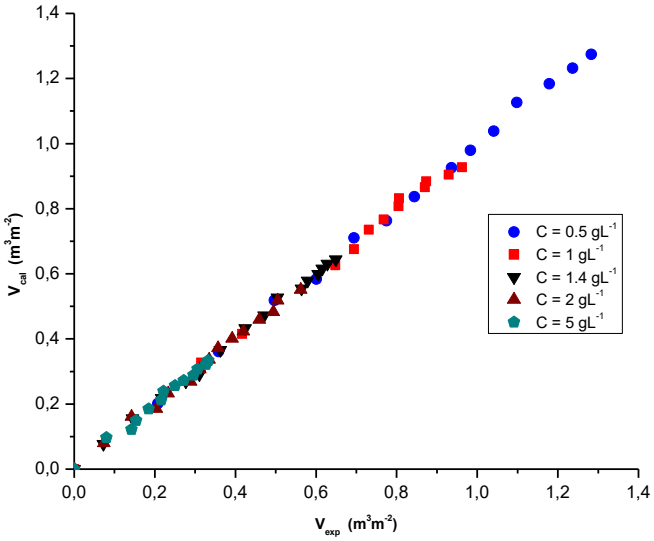


Fig. 3 – Regression plot of the calculated *vs* experimental volume under the selected concentrations

Fig. 3 illustrates a regression comparison between experimental and predicted outputs values of volume filtrate for the five concentrations using nth fractional model. This comparison was found with an agreement vector [α (slope), β(y intercept), R (correlation coefficient)] = [1.0000, -0.00086, 0.99931]. The results reveal an overall accuracy of the developed model in correlating the total data. The prediction precision of the optimized model appraised by its RMSE, R and R^2 of a value of 0.012, 0.99931, and 0.9986, respectively.

An extrapolation section has been depicted on Fig. 4 to assess the performance of the best model using an external data set not used during the optimisation stage. The selected data for extrapolation has been extracted from this paper representing cake filtration.[27] Results show a perfect agreement between the predictions of the fractional models and experimental data. The closeness of the model curves to the experimental data was quantified by means of determination coefficient which is close to the unit.

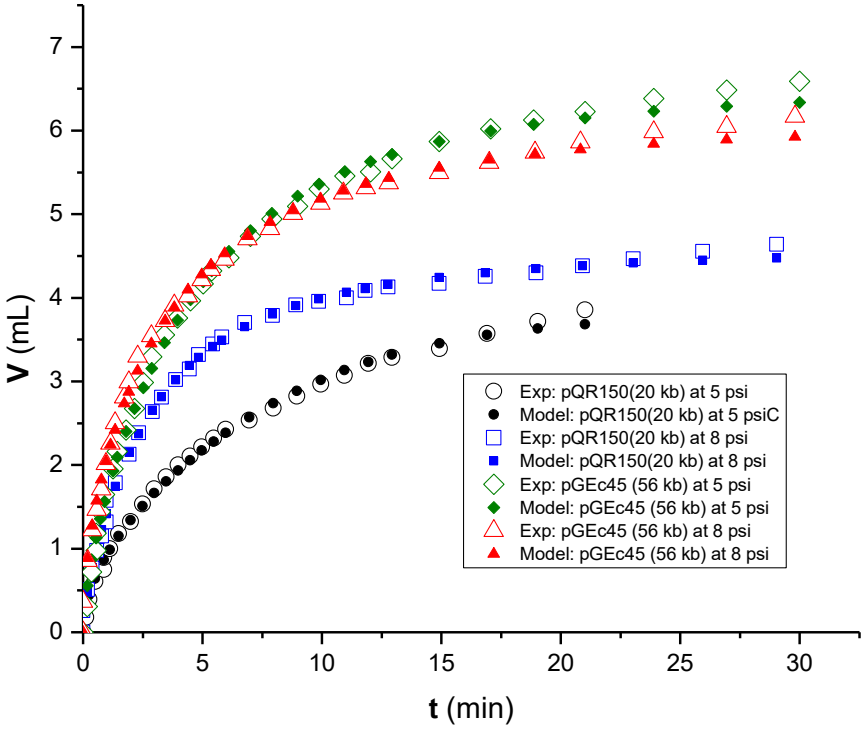


Fig. 4 – Extrapolation plot of cumulated volume filtrate *vs* time for cake filtration

4. Conclusions

The aim of this work is to model the deep bed and cake filtration using an alternative approach to the ordinary one which is the fractional calculus. The results show that FC with n^{th} order can fit any kinetic of the two types of membrane filtration process with high accuracy. The extrapolation phase was also conducted using another system and the results show that the predicted values by the n^{th} order FC model follow exactly the trend of the experimental values with very low deviation under the different operational conditions.

ACKNOWLEDGMENTS

We are most grateful to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (DGRSDT/MESRS) (PRFU project number: A16N01UN260120180002) and the Laboratory of Biomaterials and Transfer Phenomena, Faculty of Technology, University of Médéa, Algeria. We also would like to thank the editor and the anonymous reviewers for their helpful comments.

References

1. *G. D. S. Matias, C. Andressa, B. Luiz, M. De Matos*, The fractional calculus in studies on drying : A new kinetic semi-empirical model for drying, J. Food Process Eng. (2018) 1–7, doi:https://doi.org/10.1111/jfpe.12955.
2. *L. Vinnett, M. Alvarez-Silva, A. Jaques, F. Hinojosa, J. Yianatos*, Batch flotation kinetics: Fractional calculus approach, Miner. Eng. **77** (2015) 167–171, doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.03.020.
3. *R. Simpson, C. Ramírez, H. Nuñez, A. Jaques, S. Almonacid*, Understanding the success of Page's model and related empirical equations in fitting experimental data of diffusion phenomena in food matrices, Trends Food Sci. Technol. (2017), doi:https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.01.003.
4. *Q. Li, S. Xu, Q. Zeng*, A fractional kinetic model for drying of cement-based porous materials, Dry. Technol. **34** (2016) 1231–1242, doi:https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1103255.
5. *C. Ramírez, V. Astorga, H. Nuñez, A. Jaques, R. Simpson*, Anomalous diffusion based on fractional calculus approach applied to drying analysis of apple slices: The effects of relative humidity and temperature, J. Food Process Eng. **40** (2017) 1–10, doi:https://doi.org/10.1111/jfpe.12549.
6. *A. M. Asemu, N. G. Habtu, M. A. Delele, B. Subramanyam, S. Alavi*, Drying characteristics of maize grain in solar bubble dryer, J. Food Process Eng. **43** (2020) 1–19, doi:https://doi.org/10.1111/jfpe.13312.
7. *D. J. Nicolin, D. F. Rossoni, L. M. M. Jorge*, Study of uncertainty in the fitting of diffusivity of Fick's Second Law of Diffusion with the use of Bootstrap Method, J. Food Eng. **184** (2016) 63–68, doi:https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.03.024.
8. *D. J. Nicolin, L. Mario, D. M. Jorge, R. Oliveira, D. Diogo, F. Rossoni*, Mathematical modeling of soybean drying by a fractional-order kinetic model, J. F (2017), doi:https://doi.org/10.1111/jfpe.12655.

9. *H. W. Zhou, S. Yang, S. Q. Zhang*, Conformable derivative approach to anomalous diffusion, Phys. A Stat. Mech. Its Appl. **491** (2018) 1001–1013, doi:https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.09.101.
10. *M. Abdelkader, M. Laidi, S. Hanini, M. Hentabli*, A grey wolf optimizer-based fractional calculus in studies on solar drying, Kem. u Ind. Chem. Chem. Eng. **70** (2020) 39–47, .
11. *Y. Mousavi, A. Alfi*, Fractional calculus-based firefly algorithm applied to parameter estimation of chaotic systems, Chaos, Solitons and Fractals **114** (2018) 202–215, doi:https://doi.org/10.1016/j.chaos.2018.07.004.
12. *A. Jaques, C. Da Silva, N. Duru, T. Seal*, Fractional calculus application for diffusion controlled leaching column testing, Int. J. Miner. Process. **169** (2017) 185–187, doi:https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.007.
13. *I. Petráš, R. L. Magin*, Simulation of drug uptake in a two compartmental fractional model for a biological system, Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. **16** (2011) 4588–4595, doi:https://doi.org/10.1016/j.cnsns.2011.02.012.
14. *M. F. El Amin, A. G. Radwan, S. Sun*, Analytical solution for fractional derivative gas-flow equation in porous media, Results Phys. **7** (2017) 2432–2438, doi:https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.06.051.
15. *D. Sierociuk, A. Dzielinski, G. Sarwas, I. Petras, I. Podlubny, T. Skovranek*, Modelling heat transfer in heterogeneous media using fractional calculus, Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. **371** (2013), doi:https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0146.
16. *R. Simpson, C. Ramírez, V. Birchmeier, A. Almonacid, J. Moreno, H. Nuñez, A. Jaques*, Diffusion mechanisms during the osmotic dehydration of Granny Smith apples subjected to a moderate electric field, J. Food Eng. **166** (2015) 204–211, doi:https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.05.027.
17. *R. Toledo-Hernandez, V. Rico-Ramirez, G. A. Iglesias-Silva, U. M. Diwekar*, A fractional calculus approach to the dynamic optimization of biological reactive systems. Part I: Fractional models for biological reactions, Chem. Eng. Sci. **117** (2014) 217–228, doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.06.034.
18. *A. Adda, S. Hanini, M. Abbas, M. Sediri*, Novel adsorption model of filtration process in polycarbonate track-etched membrane: Comparative study, Environ. Eng. Res. **25** (2019) 479–487, doi:https://doi.org/10.4491/eer.2019.136.
19. *C. Tien, B. V Ramarao*, Revisiting the laws of filtration: An assessment of their use in identifying particle retention mechanisms in filtration, J. Memb. Sci. **383** (2011) 17–25,

.

20. *D. Xue*, A. Inverse Laplace transforms involving fractional and irrational operations, Fractional-Order Control Syst. (2017) 353–356, doi:https://doi.org/10.1515/9783110497977-011.
21. *F. S. Silva, D. M. Moreira, M. A. Moret*, Conformable laplace transform of fractional differential equations, Axioms **7** (2018) 1–12, doi:https://doi.org/10.3390/axioms7030055.
22. *A. Almusharrf*, Development of Fractional Trigonometry and an Application of Fractional Calculus to Pharmacokinetic Model, Appl. Math. Sci. **3** (1997) 455–462, doi:https://doi.org/10.1090/S0002-9904-1968-12045-2.
23. *C. Tien, B. V. Ramarao, R. Yasarla*, A blocking model of membrane filtration, Chem. Eng. Sci. **111** (2014) 421–431, doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.01.022.
24. *H. Benimam, C. S. Moussa, M. Hentabli, S. Hanini, M. Laidi*, Dragonfly-Support vector machine for regression modeling of the activity coefficient at infinite dilution of solutes in imidazolium ionic liquids using σ-profile descriptors, J. Chem. Eng. Data **65** (2020) 3161–3172, doi:https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00168.
25. *S. Najari, S. Saeidi, G. Gróf, F. J. Keil, A. E. Rodrigues*, Kinetic parameters estimation via dragonfly algorithm (DA) and comparison of cylindrical and spherical reactors performance for CO2 hydrogenation to hydrocarbons, Energy Convers. Manag. **226** (2020), doi:https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113550.
26. *W. Gao, A. S. Alqahtani, A. Mubarakali, D. Mavaluru, S. khalafi*, Developing an innovative soft computing scheme for prediction of air overpressure resulting from mine blasting using GMDH optimized by GA, Eng. Comput. **36** (2020) 647–654, doi:https://doi.org/10.1007/s00366-019-00720-5.
27. *A. Affandy, E. Keshavarz-Moore, H. K. Versteeg*, Application of filtration blocking models to describe fouling and transmission of large plasmids DNA in sterile filtration, J. Memb. Sci. **437** (2013) 150–159, doi:https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.02.055.