République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Yahia Fares de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport

Mémoire de Magister

Présenté par : Ahmed AZIZI

Ingénieur d'État en Génie des Procédés Pharmaceutiques: Université Y. F., Médéa.

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Génie des Procédés Pharmaceutiques

Thème

Modélisation des phénomènes de transports lors de l'osmose inverse : Application aux molécules inorganiques et organiques en amont et en aval d'une unité de production pharmaceutique.

Soutenue le 02 juillet 2011 devant la commission d'examen composée de :

Mr. S. ABUDURA	Professeur, UYFM	**Président du Jury**
Mr. Y. BAL	Professeur, USDB	**Examinateur**
Mr. M. N. BOUAZIZ	Maître de Conférences(A), UYFM	**Examinateur**
Mr. S. HANINI	Professeur, UYFM	**Directeur de mémoire**
Mr. C. SI-MOUSSA	Maître de Conférences (B), UYFM	**Invité**

Remerciements

*Dieu **Allah** merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.*

*Mes remerciements vont particulièrement au **Pr.S. Hanini** pour m'avoir proposé ce sujet, pour son aide et le temps qu'il m'a consacré,tout en me faisant profiter de son savoir ,ses rigueurs scientifiques et sa patience.*

*Ma reconnaissance et mes sincères remerciements s'adressent à mon co-promoteur **Dr. C. Si moussa**, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail, ainsi que pour ses nombreux et précieux conseils.*

*Je tiens aussi à remercier individuellement **messieurs les membres du jury**, **Pr**. **S. Abudura, Pr. Y. Bal, Dr. M. N. Bouaziz** pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail. Soyez assurés de ma plus profonde reconnaissance pour l'attention et les critiques que vous avez portées à ce modeste manuscrit.*

*J'adresse ma sincère gratitude à mon ami **T. Omari**, pour son intérêt, ces encouragements, ces fructueuses discussions et ses conseils qui m'ont été de grande aide.*

*Je tiens à témoigner ma reconnaissance à **Dr H.Zitouni** et **K. Zouambia**, qui, par une lecture de la version préliminaire de mon manuscrit, ont contribué à améliorer la qualité.*

*J'adresse mes remerciements au **Dr M. Abouseoud**, enseignant chercheur à l'université de Médéa pour des discussions très enrichissantes.*

*Mes remerciements respectueux s'adressent à **A. Bekda**, ancien directeur de traitement des eaux et **A. Kermezeli** directeur actuel de traitement des eaux dans le complexe d'antibiotique de Médéa, de m'avoir accordé un stage et réalisé l'ensemble de mes expériences au sein de son organisme industriel.*

*Un grand merci bien évidemment a **H. Kordouali** chef de département, **A. Moussaoui** , **N. Salemkour** chefs services, **B. Bouziani**, **A. Ennouar , T. Ziane, M. Hammoudi** des contre- maitres dans le service de traitement des eaux, pour l'enthousiasme, encouragements et leurs soutiens permanents.*

*Je voudrais également envoyer mon remerciement permanent à tous **les travailleurs de la direction de traitement des eaux** sans oublier leur bonne humeur et leurs blagues pendant les pauses déjeuners.*

*Merci à **tous** pour les différents coups de main qu'ils m'ont apportés pour mener à bien ce travail.*

*Enfin, je tenais à exprimer mon immense gratitude à **ma famille** et **mes proches** (en particulier une certaine **personne très proche**), qui m'ont soutenu tout au long de cette mémoire.*

Modélisation des phénomènes de transports lors de l'osmose inverse : Application aux molécules inorganiques et organiques en amont et en aval d'une unité de production pharmaceutique.

Résumé

Ce travail présente une méthodologie pour le calcul et l'étude de la performance de deux procédés, le premier concerne le dessalement de l'eau en amont d'une unité de production des ampoules injectable (élimination des molécules inorganiques) par 66 membranes d'osmose inverse partagées en 11 modules, chaque module comporte 6 membranes montées en deux étages. La base des données lors de cette étude comporte 2487×14 vecteurs de 7 entrées (le temps, le pH, la pression, le débit, la conductivité, la température, le débit de $(NaPO_3)_6$) et 7 sorties (la température, la pression, le débit, la conductivité du perméat et la pression, la température, la conductivité du concentrât). Le second procédé traite la séparation de 265 molécules organiques (molécules pharmaceutiques, endocrines, pesticides, phénols et solvants) par six membranes de nanofiltration et neuf membranes d'OI en amont d'une unité de production industriel (concentration du soluté) et /ou en aval (traitement des effluents) avec 4 paramètres d'entrées (logarithme du coefficient de partage octanol-eau (log K_{ow}), taux de rétention des sels par les membranes d'osmose inverse et nanofiltration, taille moyenne de la molécule, longueur moléculaire) et un paramètre de sortie (taux de rétention de ces molécules). Les deux réseaux neurones artificiels ont adoptés le perceptron multicouche, en utilisant l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt.

Le RNA optimal d'architecture {7; (25, 27); 7} du premier procédés a été validé avec une erreur relative absolue maximale de 0,46 et une capacité d'interpolation qui est satisfaisante. Alors que le second RNA optimal d'architecture {4; (9); 1} a été validé avec une erreur relative absolue maximale de 0,05.

Mots clés: Réseaux neurones artificiels, Osmose inverse, Nanofiltration, Molécules organiques et inorganiques.

Modeling the reverse osmosis transport phenomenon: Application to inorganic and organic molecules upstream and downstream pharmaceutical production unit.

Abstract

This work present a mythology for the prediction and study of performance of two processes, the first concerns the desalination water upstream of an injectable ampule production plant (elimination of inorganic molecules) with 66 reverse osmosis membranes, divided into 11 modules each of which comprises 6 membranes assembled in two stages. The database during used in this study consists of $2487_{\times}14$ matrix where 7 vectors were selected as inputs (pH, pressure, flow rate, conductivity, temperature, flow rate of $(NaPO_3)_6$) and 7 as outputs (temperature, pressure, flow rate, conductivity of permeate and temperature, pressure, conductivity of concentrate). The second process treats the separation of 265 organic molecules (including pharmaceuticals, endocrine disrupting compounds, pesticides, alcohols, phenols and solvents) by six nanofiltration, and nine reverse osmosis membranes upstream of an industrial production unity (solute concentration) or/and downstream (effluent treatment) where the input parameters were the logarithm of the partition coefficient octanol-water (log K_{ow}), solute size descriptors (molecular length, equivalent width), salt rejection and the output parameter is the organic solute rejection. A multi-layer feed forward artificial neural network models (ANN) was adopted using the Levenberg-Marquardt training algorithm.

The validation of the first optimal ANN {7 ;(25, 27); 7} developed for the desalination of water by RO membranes, was accomplished by the calculation of the maximum of absolute relative deviation (0,46) and its satisfying interpolation capacity. While the second optimal ANN {4 ;(9); 1} gives the value of 0,05 for the same error.

Keywords: Artificial neural network, Reverse osmosis, Nanofiltration, Organic and inorganic compounds.

نمذجة ظواهر النقل عند التناضح العكسي:

تطبيق على الجزيآت العضوية و الغير العضوية قبل وبعد وحدة انتاج صيدلانية.

ملخص

هذا العمل يقدم منهجية للتنبؤ ودراسة نتائج أداء عمليتين، الاولى لتحلية المياه قبل وحدة انتاج قارورات الحقن(إزالة الجزيئات غير العضوية) عبر 66 غشاء التناضح العكسي موزعة على 11 وحدة، كل وحدة تضم 6 أغشية موضوعة على طبقتين. المعطيات الأساسية في هذه الدراسة تشمل 2487 × 14 شعاع في 7 مداخل (درجة الحموضة، الضغط، التدفق، الناقلية، درجة الحرارة ومعدل التدفق $(NaPO_3)_6$) و 7 نواتج (درجة الحرارة، الضغط، التدفق، الناقلية للمنفذ و درجة الحرارة، التدفق و الناقلية للتركيز). اما العملية الثانية تعامل فصل 265 جزيئ عضوي (جزيئات المواد الصيدلانية، هرمونات، مبيدات حشرية، فينولات والمذيبات) عبر ستة اغشية التصفية من درجة النانو و تسعة أغشية التناضح العكسي قبل وحدة انتاج صناعية(تركيز المحلول) و/او بعد(معالجة البقايا الاصطناعية) حيث معلمات الإدخال هي لوغاريتم معامل تفريق ماء- أوكتانول، درجة تصفية اغشية التصفية من درجة النانو و الميز العكسي للأملاح، الحجم المتوسط لجزيئة المذاب وطولها و العامل الناتج هو درجة تصفية هذه الجزيئات. الشبكات العصبية الاصطناعية استخدمت بتطبيق مخطط لفان بارق- ماركوارت وهذا بالاعتماد على برسبترن متعدد الطبقات من نوع امامي الادخال للتعلم على التوالي.

الشبكة العصبية الاصطناعية المثلى الاولى {7 ;(27, 25); 7} المستخلصة اثناء تحلية المياه بواسطة أغشية التناضح العكسي تم التحقق منها حيث ان الحد الأقصى للأخطاء المطلقة (0,46)، و قدرة استيفاء الأداء مرضية. بينما الشبكة العصبية الاصطناعية المثلى الثانية { 4 ;(9); 1} اعطت القيمة *0,05* لنفس الارتياب.

كلمات مفاتيح: *الشبكة العصبونية الاصطناعية، التناضح العكسي، التصفية من درجة النانو، جزيآت العضوية و الغير العضوي.*

Table des matières

Table des matières i
Abréviations iv
Nomenclature v
Liste des figures xiii
Liste des tableaux xi

Introduction générale 1

Chapitre 1 : Revue critique de la littérature 3

1.1. Introduction 3
1.2. Interactions et propriétés de séparation des molécules 3
1.2.1. Effets stériques 4
1.2.1.1. État physique de la membrane 4
1.2.1.2. Taille de la molécule 6
1.2.2. Interactions électrostatiques 8
1.2.2.1. Charge des membranes 8
1.2.2.2. Charge des solutés 10
1.2.2.3. Influence de la composition de la solution sur la charge de la membrane 10
1.2.3. Adsorption 12
1.2.3.1. Évaluation de l'hydrophobicité de la membrane et des solutés 12
1.2.3.2. Conséquences de l'adsorption 14
1.2.4. Influence des solutés 15
1.3. Revue des travaux de modélisation par les RNA 20
1.4. Modèles de transfert de matière 21
1.4.1. Thermodynamique irréversible 21
1.4.2. Modèles de solubilisation diffusion 23
1.4.3. Modèles de pores 30
1.4.4. Prise en compte des charges du soluté et de la membrane 33
1.4.5. Modèle de QSAR 34
1.5. Conclusion 35

Chapitre 2 : Description de la technologie membranaire 36

2.1. Introduction 36
2.2. Généralités sur les membranes 36
2.2.1. Définition de la membrane 36
2.2.2. Classification d'après la morphologie 37
2.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes 37
2.2.4. Classification d'après la nature chimique 38

2.2.5. Classification d'après le mécanisme de séparation 38
2.3. Principe d'osmose inverse..... 40
2.4. Nanofiltration 41
2.5. Caractéristiques des membranes 42
2.5.1. Sélectivité d'une membrane 42
2.5.2. Perméabilité d'une membrane..... 42
2.5.3. Résistance d'une membrane 43
2.6. Description du modèle de la rétention et leur limite 43
2.7. Influence des paramètres opératoires..... 46
2.7.1. Pression..... 46
2.7.2. Température..... 46
2.7.3. Débit d'alimentation..... 47
2.7.4. Concentration en soluté 47
2.7.5. Effet du pH de la solution à filtrer 47
2.8. Applications des procédés l'OI et NF 48
2.9. Diversité de molécules à séparer..... 49
2.10. Couplage avec d'autres procédés..... 49
2.11. Conditions de fonctionnement..... 50
2.12. Avantage et inconvénients de procédés d'OI et NF..... 51
2.13. Conclusion 52

Chapitre 3 : Modélisation de la performance de procédés d'OI et NF par les réseaux neurones artificiels 53

3.1. Introduction 53
3.2. Historique..... 53
3.3. Neurone biologique au neurone formel..... 56
3.4. Propriétés de réseaux de neurones 59
3.4.1. Réseaux de neurones artificiels PMC 59
3.4.2. Fonctions d'activation..... 61
3.4.3. Schéma d'interconnexion des unités des réseaux de neurones..... 63
3.4.3.1. Réseaux feedforward..... 63
3.4.3.2. Réseaux feedback..... 64
3.4.4. Apprentissage des réseaux de neurones 66
3.4.5. Nombre de neurones cachés 67
3.4.6. Normalisation des données 68
3.4.7. Étude statistique dans l'application de RNA sur la modélisation de la performance de procédés d'OI et NF lors de la séparation des MO et MOI..... 68
3.4.8. Limites 69
3.5. Conclusion 69

Chapitre 4 : Contribution à la modélisation du procédé d'OI lors de dessalement de l'eau saumâtre..... 70

4.1. Introduction 70
4.2. Modélisation de la performance de procédés d'OI lors de dessalement de l'eau saumâtre par RNA..... 71

4.2.1. Description de l'installation 71
4.2.1.1. Principe de fonctionnement 71
4.2.1.2. Nettoyage des membranes 73
4.2.1.3. Enlèvement des polluants 74
4.3. Évolution de coûts et la production d'unité d'OI 77
4.4. Concepts de développement de RNA 81
4.4.1. Mise en œuvre et performances 82
4.4.1.1. Variation de TDS du perméat avec la conductivité du perméat 82
4.4.1.2. Variation de la salinité avec le TDS du perméat 83
4.4.2. Pression osmotique en fonction du temps 84
4.4.3. Densité de flux en fonction du temps 86
4.5. Choix des paramètres du RNA 87
4.6. Normalisation des données 88
4.7. Optimisation statique de model d'apprentissage 89
4.7.1. Validation 90
4.7.2. Analyse et comparaison 94
4.8. Interpolation de réseau neuronal optimisé 103
4.9. Conclusion 112

Chapitre 5 : Contribution à la modélisation neuronale des substances organiques par des membranes d'OI et NF 113

5.1. Introduction 113
5.2. Recueil et sélection des données 114
5.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage 117
5.4. Normalisation des données 117
5.5. Validation 119
5.6. Analyse et comparaison 119
5.7. Conclusion 121

Conclusion générale 122

Références bibliographiques 124

Abréviations

Symbole	Signification
AFM	Atomic Force Miscroscopy : microscopie de force
Cd	Conductivité
EAM	Erreur Absolue Moyenne
ERAM	Erreur Relative Absolue Moyenne
FFNN	Feed Forward Neural Network
LM	Levenberg-Marquardt
LPRO	Low Pressure Reverse Osmosis
MF	Microfiltration
MIO	Molécules InOrganiques
MM	Masse Molaire
MO	Molécules Organiques
NF	Nanofiltration
NM	Nombre des Molécules
OI	Osmose Inverse
PG	Permeation Gazeuse
PMC	Perceptron Multi-Couche
PS	Perceptron Simple
Ptm	Pression transmembranaire
PV	Pervaporation
QSAR	Quantitative Structure Activity Relation
QSPR	Quantitative Structure Property Relations
RBF	Radial Basic Function
REQM	Racine de l'Erreur Quadratique Moyenne
SD	Solubilisation-Diffusion
SDI	Silt Density Index
SR	Salt Rejection
TDS	Total Dissolved Solids
TM	Tailles de Matrices de donnés
TPI	Thermodynamique des Processus Irréversibles
UF	Ultrafiltration

Nomenclature

Symboles latins

Symbole	Signification	Unité
A	Perméabilité de la membrane à la solution	$L.h^{-1}.m^{-2}.Bar^{-1}$
a	Paramètres ajustables des modèles empiriques	*(-)*
A'	Perméabilité de la membrane à la solution, modèle de Williams	$m.s^{-1}$
B	Perméabilité de la membrane au soluté	$m.s^{-1}$
b	Biais d'un neurone artificiel	*(-)*
B'	Perméabilité de la membrane au soluté, modèle de Williams	$m.s^{-1}$
b_0	Constante d'équilibre, modèle de Williams	$m^3.mol^{-1}$
C_A	Concentration de l'alimentation	$mol.m^{-3}$
C_C	Concentration du concentrât	$mol.m^{-3}$
$C_{C,i}$	Concentration dans le concentrât du composé *i*	$mol.m^{-3}$
$C_{e,C}$	Concentration en eau dans le concentrât	$mol.m^{-3}$
C_{em}	Concentration en eau dans la membrane, modèle de Williams	$mol.m^{-3}$
c_i	Fraction molaire en soluté *i* de la membrane	*(-)*
C_m	Concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$
$C_{mC,i}$	Concentration du composé *i* dans la membrane cotée concentrât	$mol.m^{-3}$
$C_{mC,i}$	Concentration dans la membrane du composé *i*, côté concentrât	$mol.m^{-3}$
$C_{m\text{-}moy}$	Moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$
$C_{mP,i}$	Concentration du composé *i* dans la membrane coté perméat	$mol.m^{-3}$
$C_{mP,i}$	Concentration du composé *i* dans la membrane coté perméat	$mol.m^{-3}$
C_P	Concentration du perméat	$mol.m^{-3}$
$C_{P,i}$	Concentration dans le perméat du composé *i*	$mol.m^{-3}$
C_{SA}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation	kg/m^3
C_{sm}	Concentration en soluté dans la membrane, modèle de Williams	$mol.m^{-3}$
C_{SP}	Concentration d'un soluté dans le perméat	kg/m^3
C_t	Concentration totale en soluté	$mol.m^{-3}$
C_{tm}	Capacité totale de la membrane, modèle de Williams	$mol.m^{-3}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_e	Coefficient de diffusion de l'eau à travers la membrane	$m^2.s^{-1}$
D_i	Coefficient de diffusion du composé *i* à travers la membrane	$m^2.s^{-1}$
D_P	Débit volumique de perméat	$L.h^{-1}$
d_s	Diamètre de Stokes du soluté	m
D_{se}	Coefficient de diffusion du soluté dans l'eau	$m^2.s^{-1}$
D_{sp}	Diffusivité du soluté dans les pores	$m^2.s^{-1}$
F_s	Force motrice du soluté due au gradient de potentiel chimique	N
F_{se}	Force de friction entre le soluté et l'eau	N
F_{sk}	Coefficient de Spiegler et Kedem	*(-)*
F_{sm}	Force de friction entre le soluté et la membrane	N
J_d	Flux diffusionnel	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_e	Flux du l'eau	m^3h^{-1}
J_i	Densité de flux du composé *i*	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
J_p	Densité de flux de perméat	$L.h^{-1}.m^{-2}$
J_s	Densité de flux de soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
K	Coefficient de transfert global	$m.s^{-1}$
k	Coefficient de transfert massique	$m.s^{-1}$

K_1	Perméabilité de la membrane à la solution, modèle SD imperfection	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_2	Coefficient de couplage, modèle SD imperfection	$m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$
K_3	Perméabilité de la membrane au soluté, modèle SD imperfection	$m.s^{-1}$
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
K_{conv}	Coefficient de convection	*(-)*
K_d	Coefficient de partage du soluté entre la solution et les pores	*(-)*
K_e	Coefficient de partage de l'eau entre la solution et la membrane	*(-)*
K_i	Coefficient de partage du soluté entre la solution et la membrane	*(-)*
K_{ow}	Coefficient de partage octanol-eau	*(-)*
L_i	Coefficient de proportionnalité (modèle SD)	*(-)*
L_{sp}	Coefficient de transport du soluté dû à la pression	$m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$
MM	Masse molaire	$g.mol^{-1}$
N_A	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
pK_a	Constante de dissociation (logarithme)	*(-)*
P_P	Pression relative du perméat	*Bar*
P_R	Pression relative du concentrât	*Bar*
P_S	Coefficient de passage du soluté	$m^2.s^{-1}$
Q_P	Débit volumétrique de perméation	m^3/h
Q_p	débit volumique du perméat,	m^3/h
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R^2	Coefficient de corrélation	*(-)*
R_{int}	Rétention intrinsèque	*(-)*
S	Surface effective de la membrane	m^2
S_{mb}	Surface membranaire	m^2
T	Température absolue	K
Tr	Taux de rétention	*%*
V_m	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
$V_{m,e}$	Volume molaire de l'eau	$m^3.mol^{-1}$
$V_{m,i}$	Volume molaire du composé *i*	$m^3.mol^{-1}$
w	Poids synaptique des connexions interneuronales	*(-)*
X	Dimension dans le sens de l'épaisseur de la membrane	*m*
X_A	Fraction molaire en soluté dans l'alimentation	*(-)*
X_P	Fraction molaire en soluté dans le perméat	*(-)*
z	Charge du soluté	*(-)*

Symboles grecs

Symbole	**Signification**	**Unité**
$\Delta\Pi$	Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	*Bar*
μ	Viscosité dynamique de l'eau	*Pa.s*
$\mu_{mP,i}$	Potentiel chimique du composé *i*, dans la membrane, côté perméat	$J.mol^{-1}$
$\mu_{P,i}$	Potentiel chimique du composé *i*, dans le perméat	$J.mol^{-1}$
$\mu_{R,i}$	Potentiel chimique du composé *i*, dans le rétentat	$J.mol^{-1}$
$\mu_{R,i}$	Potentiel chimique du composé *i*, dans la membrane, côté rétentat	$J.mol^{-1}$
μ_T	Viscosités dynamiques à *T*, la température de travail	*Pa.s*
$\mu_{x°C}$	Viscosités dynamiques et *x* la température de référence	*Pa.s*
$J_{P\text{-}T}$	Densités de flux de perméat à *T*, la température de travail	$L.h^{-1}.m^{-2}$
$J_{P\text{-}x°C}$	Densités de flux de perméat et à *x* la température de référence	$L.h^{-1}.m^{-2}$

γ_i	Coefficient d'activité du composé *i*	*(-)*
$\gamma_{mP,i}$	Coefficient d'activité du composé *i*, dans la membrane, côté perméat	*(-)*
$\gamma_{mR,i}$	Coefficient d'activité du composé *i*, dans la membrane, côté	*(-)*
$\gamma_{P,i}$	Coefficient d'activité du composé *i*, dans le perméat	*(-)*
$\gamma_{R,i}$	Coefficient d'activité du composé *i*, dans le rétentat	*(-)*
δ	Épaisseur de la couche active de la membrane	*m*
Π	Pression osmotique	*Pa ou Bar*
ρ	Masse volumique	$g.m^{-3}$
σ	Coefficient phénoménologique de perméation	*(-)*
ψ	Potentiel électrique	*V*
ω	Coefficient phénoménologique de réflexion	*(-)*

Exposants

Lecture	**Désignation**
cal	Calculée
exp	Expérimental

Indices

Lecture	**Désignation**
A	Alimentation
C	Concentrât
h	Cachée (hidden)
I	Entrée (Input)
O	Sortie (Output)
P	Perméat

Liste des Figures

Figure 1.1. Molécule de polyamide et ses équilibres acido-basiques…….. 4
Figure 1.2. Orientation des liaisons amides et liaison hydrogène…….... 6
Figure 1.3. Mesure d'angle de contact par la méthode de la goutte posée…….. 13
Figure 2.1. Membrane sélective……..... 37
Figure 2.2. Module spirale……... 38
Figure 2.3. Gamme de rétention de différentes particules par les procédés membranes..... 39
Figure 2.4. Principe des phénomènes d'osmose et d'OI……..... 40
Figure 2.5. Schéma de principe d'une installation d'OI…….. 41
Figure 2.6. Séparation membranaire : concept de base…….... 44
Figure 2.7. Polarisation de concentration……... 44
Figure 2.8. Gamme de séparations des membranes……..... 49
Figure 3.1. Schéma d'un neurone biologique……..... 57
Figure 3.2. Modèle de neurone formel……..... 58
Figure 3.3. Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel……..... 58
Figure 3.4. Perceptron multicouche, PMC……..... 61
Figure 3.5. Schéma d'un neurone de perceptron monocouche……... 63
Figure 3.6. Schéma d'un neurone de fonction radiale de base……... 64
Figure 3.7. Schéma de l'implantation MATLAB® du réseau de neurones de Hopfield…… 65
Figure 4.1. Lieu de barrage Ghrib……..... 71
Figure 4.2. Chaîne de traitement soumise au complexe lors de dessalement de l'eau saumâtre……..... 74
Figure 4.3. Unité d'OI de dessalement de l'eau saumâtre……... 75
Figure 4.4. Schéma simplifié de système d'OI……... 75
Figure 4.5. Suivie de la **c**haîne de l'eau déminéralisée (E.D) avant l'utilisation dans l'unité de production des ampoules injectables…….. 76
Figure 4.6. Évolution de volume d'eau mensuelle entrée et produite par le procédé d'OI……..... 78
Figure 4.7. Quantité mensuelle consommée des matières premières au cours de prétraitement et le fonctionnement de procédé d'OI…… 78
Figure 4.8. Coûts annuels de produit chimiques utilisés au cours de procédés d'OI pendant 5 années……... 79
Figure 4.9. Évolution des couts mensuels de produit chimiques utilisés au cours de procédés d'OI pendant 5 années……..... 79
Figure 4.10. Zoom sur l'évolution des coûts mensuels d'H_2SO_4 et NaClO utilisés au cours de procédé d'OI pendant 5 années…….. 80
Figure 4.11. Coût d'exploitation répartie par le procédé d'OI pendant la durée de vie des membranes…… 80
Figure 4.12. Algorithme des concepts de développement de RNA……..... 81
Figure 4.13. Corrélation entre la conductivité et TDS du perméat…… 82
Figure 4.14. Variation de la salinité de l'alimentation et de rejet d'OI en fonction de la TDS du perméat…… 83
Figure 4.15. Zoom sur la variation de la salinité de l'alimentation d'OI en fonction de la TDS du perméat…… 83
Figure 4.16. Évolution de la pression osmotique de concentrât et du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI……..... 85
Figure 4.17. Zoom sur l'évolution de la pression osmotique du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI……... 85
Figure 4.18. Évolution du flux de l'eau du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI……..... 86
Figure 4.19. Évolution de la densité de flux de soluté au cours de la durée de vie des membranes d'OI……. 86
Figure 4.20. Visualisation de l'architecteur du RNA optimal …..... 88

Figure 4.21. Courbe de régression linéaire de la pression de perméat calculée par le RNA optimisé avec la pression de perméat expérimentale pour toute la base de données…….. 91
Figure 4.22. Courbe de régression linéaire de la pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de concentrât expérimentale pour toute la base de données…….. 91
Figure 4.23. Courbe de régression linéaire de débit de perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit de perméat expérimentale pour toute la base de données…….. 92
Figure 4.24. Courbe de régression linéaire de la conductivité de perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de perméat expérimentale pour toute la base de données…… 92
Figure 4.25. Courbe de régression linéaire de la conductivité de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de concentrât expérimentale pour toute la base de données…… 93
Figure 4.26. Courbe de régression linéaire de la température de perméat calculée par le RNA optimisé avec la température de sortie expérimentale pour toute la base de données……. 93
Figure 4.27. Courbe de régression linéaire de la température de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données…….. 94
Figure 4.28. Pression du perméat calculée par le RNA optimisé avec celui de la pression du perméat expérimentale pour toute la base de données……... 96
Figure 4.29. Zoom autour des points de lavage chimique……... 96
Figure 4.30. Pression du concentrât calculée par le RNA optimisé avec celui de la pression du concentrât expérimentale pour toute la base de données……... 97
Figure 4.31. Zoom autour des points de lavage chimique……... 97
Figure 4.32. Débit du perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit du perméat expérimental pour toute la base de données……... 98
Figure 4.33. Zoom autour des points de lavage chimique…….. 98
Figure 4.34. Conductivité du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données……... 99
Figure 4.35. Zoom autour des points de lavage chimique……... 99
Figure 4.36. Conductivité du concentrât calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du concentrât expérimentale pour toute la base de données……... 100
Figure 4.37. Zoom autour des points de lavage chimique……... 100
Figure 4.38. Température du perméat calculée par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimentale pour toute la base de données……... 101
Figure 4.39. Zoom autour des points de lavage chimique……... 101
Figure 4.40. Température du concentrât calculée par le RNA optimisé avec la température du concentrât expérimentale pour toute la base de données……... 102
Figure 4.41. Zoom autour des points de lavage chimique……... 102
Figure 4.42. Validation des valeurs prédites de pression de perméat par RNA avec les valeurs expérimentales pour les données d'interpolation…….. 103
Figure 4.43. Pression du perméat calculée par le RNA optimisé avec la pression du perméat expérimentale pour toute la base de données……... 104
Figure 4.44. Validation des valeurs prédites de pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de concentrât expérimentale pour toute la base de données…….. 104
Figure 4.45. Pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de rejet expérimentale pour toute la base de données…….. 105
Figure 4.46. Validation des valeurs prédites de débit du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données…… 105
Figure 4.47. Débit de perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit de perméat expérimental pour toute la base de données…… 106
Figure 4.48. Validation des valeurs prédites de la conductivité du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données…… 106
Figure 4.49. Conductivité du perméat calculé par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimental pour toute la base de données…….. 107
Figure 4.50. Validation des valeurs prédites de la conductivité de concentrât perméat de rejet calculée par le

RNA optimisé avec la conductivité de concentrât expérimentale pour toute base de données……... 107
Figure 4.51. Conductivité de rejet calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de rejet expérimentale pour toute la base de données……... 108
Figure 4.52. Validation des valeurs prédites de la température du perméat calculée par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimentale pour toute la base de données…… 108
Figure 4.53. Température du perméat calculé par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimental pour toute la base de données……. 109
Figure 4.54. Validation des valeurs prédites de la température de rejet calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données…….. 109
Figure 4.55. Température de rejet calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données……... 110
Figure 5.1. Visualisation de l'architecteur du RNA optimal ……. 117
Figure 5.2. Courbe de régression linéaire de taux de la rétention de substances organiques par les membranes d'OI et NF calculée par le RNA optimisé avec le taux de la rétention de la littérature pour toute la base de données…….**.....** 119
Figure 5.3. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction de length des MO……**...** 120
Figure 5.4. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction d'eqwidth des MO……**..** 120
Figure 5.5. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction de log Kow des MO……**..** 121
Figure 5.6. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction SR des membranes d'OI et NF……**...** 121
Figure 5.7. Taux de rétention des substances organiques calculé par RNA en fonction de log Kow, eqwith, length, SR pour toute la base de données……. 122

Liste des Tableaux

Tableau 1.1. Résumé des autres travaux lors de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF durant les années 1997 à 2009…… 18
Tableau 1.2. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur la modélisation par les RNA dans le dessalement et la rétention des MO dissous dans de l'eau par les membranes d'OI et NF…… 20
Tableau 2.1. Applications des procédés l'OI et NF ……... 48
Tableau 2.2. Avantage et inconvénients de procédés d'OI et NF……... 51
Tableau 3.1. Fonctions de transfert usuelles, *a=f(n)*…….... 62
Tableau 3.2. Principaux réseaux et leurs domaines d'application……..... 66
Tableau 3.3. Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro propagation implantés dans MATLAB®……..... 67
Tableau 4.1. Caractéristiques des membranes utilisées sur l'installation d'OI…….. 76
Tableau 4.2. Efficacité de traitement de l'unité d'OI implantée……. 77
Tableau 4.3. Minimums(Min) et maximums(Max) utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données de dessalement de l'eau saumâtre par l'OI……... 89
Tableau 4.4. Structure du RNA optimisé pour le système de dessalement de l'eau saumâtre par le système d'OI…… 90
Tableau 4.5. Analyses statistiques des erreurs des sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système d'OI……. 95
Tableau 4.6. Comparaison entre les résultats de la littérature prédits par le RNA et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé……. 111
Tableau 5.1. Principale source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA le procédés d'OI et NF……. 115
Tableau 5.2. Liste des membranes et condition expérimental…… 116
Tableau 5.3. Minimums(Min) et maximums(Max) utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données…… 118
Tableau 5.4. Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF calculée par le RNA optimisé avec la rétention des MO de la littérature…….. 118
Tableau 5.5. Comparaison entre les résultats de la littérature et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé lors de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF…….. 121

Introduction générale

Introduction générale

Afin de modéliser avec précision les phénomènes de transports lors de l'osmose inverse (OI) et de la nanofiltration (NF), il est indispensable et primordiale de déterminer avec précision les facteurs pertinents qui conditionnent le bon fonctionnement des unités de production pharmaceutique qui utilisent l'OI et/ou la NF.

La détermination expérimentale de ces paramètres de conditionnements met en œuvre des dispositifs onéreux; et leur modélisation par des modèles physiques les rend extrêmement difficiles à évaluer analytiquement même numériquement en raison de la dispersion et le non reproductibilité des résultats.

La révolution de l'informatique et le développement de nouvelles méthodes de calcul numérique basés sur l'intelligence artificielle et les sciences cognitives ont donné naissance durant les dernières décennies à de nouvelles méthodes de calcul et de modélisation telles que les réseaux de neurones artificiels "RNA", les algorithmes génétiques et la logique floue. 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 de génie des procédés [Bouamar et Ladjal (2007)].

Le principal avantage des RNA, comparé aux modèles de connaissance classique, est leur capacité à modéliser ces procédés sans avoir une connaissance approfondie de la phénoménologie mise en jeu. Un autre avantage important des RNA, comparé à d'autres approximateurs universels tels que les régressions linéaires ou polynomiales, est qu'ils sont des approximateurs non-linéaires parcimonieux, permettant une modélisation de procédés non-linéaires quel que soit le nombre de paramètres indépendants utilisés [Dreyfus et al. (2002)].

Malgré que les RNA sont très appliqués dans le domaine de génie des procédés en raison de la précision des résultats qu'ils produisent et de la simplicité relative de la mise en œuvre ; peu de travaux de recherche utilisent les RNA comme moyen de calcul des phénomènes de transports lors de l'OI et de la NF lors de la rétention des molécules organiques (MO) et inorganiques (MIO). Donc l'investigation des RNA pour le calcul des phénomènes de transports lors de l'OI et la NF devient profitable afin de minimiser l'erreur relative absolue moyenne maximale (Max ERAM) tout en utilisant une base de données importante spécifique

à la rétention des molécules organiques et inorganiques mettant en œuvre des membranes d'OI et/ ou de NF [Abbas et Al-Bastaki (2005), Libotean et al. (2008 et 2009), Young Geun et al. (2009) et Yangali-Quintanilla et al. (2009, 2010)].

Ce document porte sur la modélisation des phénomènes de transports lors de l'OI et de la NF, dont l'objectif principal est de développer une méthodologie permettant l'élaboration d'un réseau de neurones optimal pour l'estimation des paramètres de conditionnements de deux procédés, le ***premier*** concerne le dessalement de l'eau en amont d'une unité de production des ampoules injectable (élimination des molécules inorganiques) par 66 membranes d'OI partagées en 11 modules, chaque module comporte 6 membranes montées en deux étages. Le ***second*** procédé traite la séparation de 265 molécules organiques (molécules pharmaceutiques, endocrines, pesticides, phénols et solvants) par six membranes de NF et neuf membranes d'OI en amont d'une unité de production industrielle (concentration du soluté) ou en aval (traitement des effluents).

Ce travail s'organise en ***cinq chapitres*** :

Le ***premier chapitre*** appréhende une revue critique de la littérature sur la modélisation des phénomènes de transports lors de l'OI et de la NF comme moyen de séparation des molécules inorganiques et organiques.

Le ***deuxième chapitre*** concerne les généralités sur le phénomène de transports par les membranes semi perméables notamment l'OI et la NF lors de la rétention des molécules organiques et inorganiques.

Le ***troisième chapitre*** vise à formaliser les définitions traditionnelles de l'apprentissage par le RNA, leurs propriétés fondamentales, apport et leur fondement théorique.

Le ***quatrième chapitre*** prétend la contribution à la modélisation par une approche neuronale de la rétention des molécules inorganiques par les membranes d'OI en amont d'une unité de production des ampoules injectables.

Le ***dernier chapitre*** concerne la contribution à la modélisation neuronale de la rétention de 265 molécules organiques qui sont séparées par plusieurs types des membranes d'OI et de NF en amont d'une unité de production industrielle (concentration du soluté) ou en aval (traitement des effluents).

Le mémoire se termine par une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus durant cette étude et présente les perspectives qui pourront être envisagées pour le futur.

Chapitre 1

Revue critique de la littérature

Chapitre 1
Revue critique de la littérature

1.1. Introduction

La rétention des molécules organiques (MO) et molécules inorganiques(MIO) par les membranes d'OI et NF gouvernée par leurs propriétés physicochimiques (le poids moléculaire, solubilité, diffusivité, polarité, hydrophobicité, charge), les propriétés de la membrane (la perméabilité, la taille des pores, la rugosité, l'hydrophobicité, la charge), les conditions opératoire de procédés (ex. le débit, la pression osmotique, la température, le pH et la composition de l'eau d'alimentation [Yangali-Quintanilla (2010), Geun Lee (2009)], qui a été des sujets de recherche pendant l'apparition de ces types de membranes. Une recherche bibliographique effectuée dans ce travail, qui sera limitée à l'étape d'avancement et les paramètres les plus importants dans la séparation des MO et MIO par les membranes d'OI et NF.

1.2. Interactions et propriétés de séparation des molécules

En ce qui concerne les MO, les propriétés de séparation ne sont pas facilement prédictibles. En effet, il a été montré qu'elles résultent d'interactions de diverses natures entre le soluté et la membrane : des effets stériques, des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et de Lifshitz-van der Waals (entre dipôles permanents ou induits). Par ailleurs, la solution dans laquelle les espèces sont solubilisées peut modifier ces propriétés d'interactions et celles de la membrane [Kosutic et al. (2000)].

Rappelons tout d'abord la structure du polyamide, polymère majoritairement utilisé comme couche active des membranes d'OI (Figure 1.1).

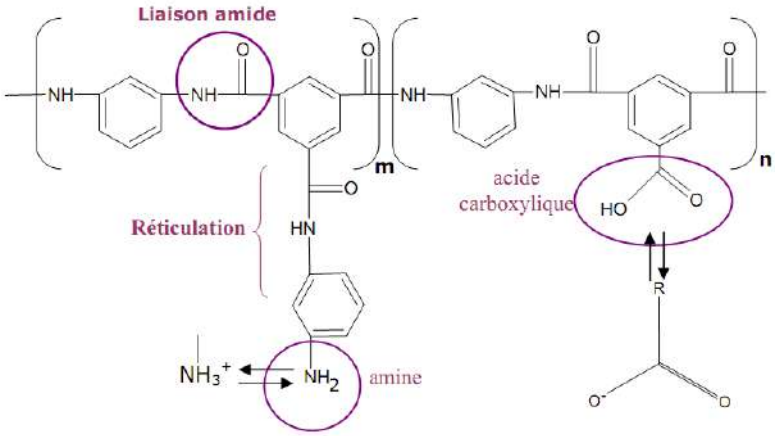


Figure 1.1. La molécule de polyamide et ses équilibres acido-basiques [Kosutic et al. (2000)].

De par cette structure, plusieurs types d'interactions peuvent se produire entre les molécules en solution et la surface de la membrane :

- Les fonctions acides carboxyliques et amines libres (non engagées dans une liaison de réticulation) sont susceptibles de s'ioniser, arborant ainsi respectivement une charge négative et positive et pouvant alors s'engager dans des liaisons électrostatiques fortes.

Ils peuvent également participer à des liaisons hydrogène.

- Les noyaux aromatiques peuvent développer des interactions π-π avec le nuage électronique d'une autre molécule aromatique, pour former un nuage d'électrons global plus stable.
- Les liaisons amides peuvent développer des interactions de Lifshitz-van der Waals plus faibles, par les doublets d'électrons libres des atomes d'azote et d'oxygène [Kosutic et al. (2000)].

1.2.1. Effets stériques

1.2.1.1. État physique de la membrane

Les propriétés physiques de la membrane comme le nombre de pores, leur forme ainsi que la rugosité de la surface, jouent un grand rôle dans la rétention des solutés.

La porosité est exprimée par la taille, la distribution de taille et le nombre de pores effectifs dans la couche active. Le terme « pore » pour les membranes d'OI correspond à un espace vide dans le polymère par lequel le transport du fluide peut avoir lieu sous l'action d'une force motrice. Dans une membrane dense, les pores sont des vides de moins de 0,5 nm de

diamètre, qui sont formés naturellement dans les polymères solides. Ces pores, ou défauts de densité, sont causés par des irrégularités de l'entremêlement des chaînes de polymères. Ils peuvent aussi être créés par les contractions locales des polymères cristallisables lors de leur cristallisation. Ces pores peuvent être circulaires ou non, fermés ou ouverts, et former un réseau continu d'interconnections. Ils sont susceptibles d'accueillir de petites molécules qui au cours de leur transport à travers ce pore interagissent fortement avec ses parois [Kosutic et al. (2000)].

Le premier paramètre donnant une indication sur la « porosité » de la membrane est son taux de rétention en chlorure de sodium (NaCl), mesuré par le fabricant dans des conditions standard, qui lui sont spécifiques. Il a été bien corrélé au taux de rétention de certains pesticides [Kiso et al. (2000)], de polysaccharides et d'alcools [Kiso et al. (2001a), Bellona et al. (2004)]. Une autre étude sur 36 composés organiques semi-volatils et volatils d'intérêt environnemental, de masse molaire comprise entre 70 et 300 $g.mol^{-1}$[Agenson et al. (2003)] montre qu'en général les taux de rétention les plus forts sont obtenus pour les membranes aux taux de rétention en NaCl les plus élevés.

La taille et la distribution des pores peuvent être estimées par la rétention d'une molécule de masse molaire connue dont le diamètre est calculé à partir de l'équation de Stokes ou bien à partir d'un jeu de molécules de diamètre connu [Yoon et Lueptow (2005)]. La taille moyenne de pore est la taille pour laquelle il y a 50% de rétention. L'écart-type par rapport à la moyenne géométrique donne une information sur la distribution de la taille des pores [Gumi et al. (2003)].

Kosutic et al. (2000) étudient la porosité de membranes commerciales en polyamide et rapportent que les différences de performances sont principalement causées par des différences de porosité. Par ailleurs, ils indiquent que la variation de la pression de travail a une influence sur cette porosité et donc sur les performances des membranes. Pour certaines membranes, l'augmentation de pression induit un effet de compaction qui fait diminuer la densité de flux de perméat et la taille des pores tout en augmentant leur nombre.

Le pH peut avoir une influence sur la porosité : à pH élevé, la répulsion entre groupements acides négatifs au sein de la membrane peut engendrer une augmentation de la taille des pores [Berg et al. (1997)].

Un autre paramètre permettant d'évaluer l'état de la surface est la rugosité de la membrane.

Elle permet de quantifier les indentations de la surface de la membrane. Pour cela, à partir d'une technique permettant d'avoir accès à la topographie de la surface, telle que l'AFM [Gumi et al. (2003)], la rugosité est définie comme la moyenne arithmétique ou quadratique des hauteurs des déviations par rapport au plan central [Norberg et al. (2007)].

En caractérisant les membranes par AFM, Kwak et al. (2001) montrent que la densité de flux de perméat est très dépendante de la rugosité de la membrane et de sa surface spécifique. Hirose et al. (1996) indiquent que la relation est presque proportionnelle entre la densité de flux et les paramètres de rugosité obtenus par cette méthode.

La rugosité pourrait être augmentée lorsque les polyamides sont méta-orientés [Gumi et al. (2003)]. La distance N-H…..O est alors trop élevée pour qu'il puisse se former des liaisons H stabilisantes (Figure 1-2).

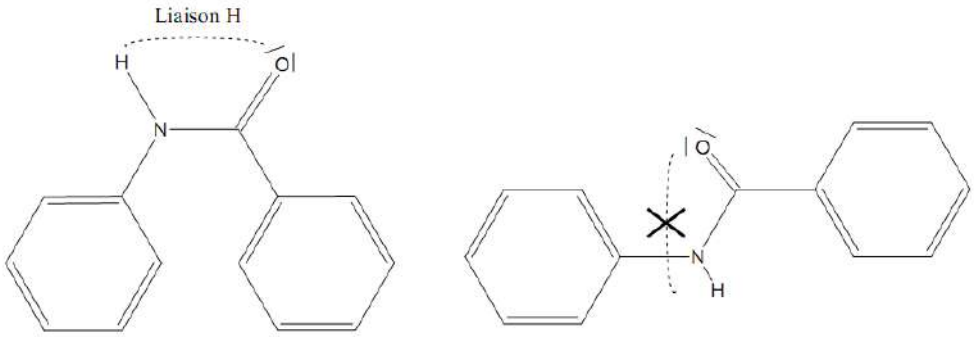


Figure 1.2. Orientation des liaisons amides et liaison hydrogène [Gumi et al. (2003)]

1.2.1.2. Taille de la molécule

Pour les molécules non chargées, peu polaires, la masse molaire peut fournir une première information sur la rétention [Kiso et al. (2001b)] avec de bonnes corrélations [Ozaki et Li (2002)]. Cependant, elle ne renseigne pas sur l'encombrement stérique de la molécule.

L'évaluation de la taille et de la géométrie de la molécule couplée à la taille de pores peut être un meilleur descripteur que la masse molaire et le taux de rétention en NaCl [Bellona et al. (2004)]. En effet, des pesticides ayant une section, et non une masse molaire, plus faible sont moins bien retenus [Berg et al. (1997)].

D'autres paramètres ont été développés pour évaluer la taille des molécules et la corréler au taux de rétention : **le diamètre de Stokes**, **le diamètre molaire équivalent**, **la largeur**

moléculaire, le diamètre moléculaire, la taille moyenne [Van der Bruggen et al. (1999), Kiso et al. (2001a), Kiso et al. (2001b), Agenson et al. (2003)].

Le diamètre de Stokes est utilisé en biologie moléculaire pour caractériser la taille des protéines à partir du temps d'élution sur une colonne de chromatographie. Il est défini comme suit :

$$d_s = 2\frac{k_B T}{6\pi\mu D_{se}} \tag{1.1}$$

Où

d_s : diamètre de Stokes du soluté, *m*

k_B : constante de Boltzmann, 1,3806.10^{-23} $J.K^{-1}$

μ : viscosité dynamique de l'eau, *Pa.s*

D_{se} : coefficient de diffusion du soluté dans l'eau, $m^2 .s^{-1}$

Le diamètre de Stokes est souvent utilisé pour évaluer la gêne stérique mais les coefficients de diffusion ne sont pas toujours connus pour les composés organiques [Ozaki et Li (2002)].

Le diamètre molaire (d_m) équivalent est calculé à partir du volume molaire [Van der Bruggen et al. (1999)] :

$$d_m = 2\left(\frac{3}{4}\frac{k_B T}{\pi N_A}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{1.2}$$

Où

$V_m = MM/\rho$: volume molaire, $m^3.mol^{-1}$

MM : masse molaire, $g.mol^{-1}$

ρ : masse volumique, $g.m^{-3}$

N_A : nombre d'Avogadro, mol^{-1}

Ces deux diamètres sont obtenus en considérant que les molécules sont des sphères rigides, approximation qui n'est pas toujours valable. D'autres descripteurs ont donc été développés en utilisant des logiciels de mécanique moléculaire. Différentes constructions géométriques

autour de la molécule dans sa conformation la plus stable (minimisation de son énergie libre) donnent accès à des paramètres de taille :

- **Le diamètre moléculaire** (Width) est calculé à partir de la projection du plus petit cylindre enfermant la molécule [Van der Bruggen et al. (1999)].
- **La longueur moléculaire** (Length) correspond à la distance entre les deux atomes les plus éloignés, en prenant en compte leur rayon de Van der Waals [Kiso et al. (2001a)].
- **La largeur moléculaire** (Depth) est calculée à partir de la surface S du plus petit rectangle englobant la projection de la molécule selon l'axe de la longueur ($\sqrt{S}/2$) [Kiso et al. (2001a)].
- **La taille moyenne de la molécule** (Eqwidth) est égale à la moitié de l'arrête d'un cube englobant la molécule [Kiso et al. (2001a)].

Parmi ces dimensions, la largeur moléculaire est souvent utilisée et considérée comme la plus pertinente. Cela a été montré en particulier pour 36 MO d'intérêt environnemental [Agenson et al. (2003)], pour des solutés organiques de masse molaire comprise entre 32 et 288 $g.mol^{-1}$ [Ozaki et Li (2002)], ainsi que pour des alcools et saccharides avec des membranes en acétate de cellulose [Kiso et al.(1992)].Cependant, pour d'autres solutés comme les pesticides aromatiques, la différence entre cette largeur et la masse molaire n'est pas flagrante [Kiso et al. (2001b)]. En effet, pour ces composés la gêne stérique est le critère principal de séparation [Kiso et al. (2001a)].

Ces logiciels de dynamique moléculaire permettent aussi de calculer la taille et le volume de la molécule [Bellona et Drewes (2005)]. On peut montrer que la densité de pores, la taille et l'orientation de la molécule déterminent la gamme de rétention.

1.2.2. Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques ont souvent été rapportées comme participant de manière importante au mécanisme de rétention. Elles s'établissent entre deux entités chargées : dans notre cas les solutés ionisés et la membrane, qui peut porter une charge.

1.2.2.1. Charge des membranes

En général les membranes d'OI 'thin-film composite' *(TFC)* portent une charge négative [Norberg et al. (2007)] qui permet de minimiser l'adsorption des composés colmatant chargés

négativement et d'augmenter la rétention des sels ionisés dans l'eau. Elle est principalement due aux groupements carboxyliques, déprotonés à pH neutre (Figure 1.2).

La charge de la membrane est généralement quantifiée par mesure du potentiel zêta *(ζ)* [Childress et Desmukh (1998), Desmukh et Childress (2001), Ozaki et Li (2002) , Ardhaoui et al. (2003), Schäfer et al. (2004), Bellona et Drewes (2005)]. Il peut être mesuré par potentiel d'écoulement [Childress et Desmukh (1998), Desmukh et Childress (2001), Ardhaoui et al. (2003), Schäfer et al. (2004)], ou mobilité électrophorétique [Ozaki et Li (2002), Shim et al. (2002), Bellona et Drewes (2005)].

La première méthode mesure la différence de potentiel de part et d'autre de la membrane lors d'un écoulement tangentiel d'une solution d'électrolyte. Des hypothèses doivent être posées quant à la prise en compte de la conductivité de la membrane et de la cellule de mesure.

Avec la seconde méthode, aucune hypothèse n'est nécessaire [Shim et al. (2002)]. Dans une cellule d'électrophorèse constituée de la membrane et de cellules en quartz, un flux électroosmotique asymétrique se met en place du fait de l'accumulation des ions à la surface de la membrane pendant l'étape d'électrophorèse. Dans ces conditions, une particule donnée se déplace alors sous l'influence du débit électroosmotique induit. La mobilité électrophorétique de cette particule peut être mesurée et, après traitement des données, donner accès au potentiel zêta de la membrane.

Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont assez différentes [Shim et al. (2002)], du fait des hypothèses posées pour la mesure par potentiel d'écoulement. En général, les valeurs obtenues par potentiel d'écoulement sont moins négatives que les charges effectives obtenues par mobilité électrophorétique. De plus, la distribution des charges en solutions (ions) par rapport à la membrane ne serait pas identique selon la méthode employée [Ricq et al. (1998)].

La rugosité de la surface pourrait également modifier les résultats obtenus par mesure de potentiel d'écoulement [Bowen et al. (2002)].

Le pH de l'alimentation a une influence sur la charge de la membrane car il joue sur la protonation des groupes fonctionnels [Childress et Elimelech (1996)]. À pH élevé, la membrane est chargée négativement du fait de la dissociation des groupements carboxyliques et à pH faible elle est chargée positivement du fait de l'ionisation des groupements amines [Ozaki et Li (2002)]. Le pH pour lequel le potentiel zêta est nul est appelé point isoélectrique

ou pH d'ionisation (pH_i, notation utilisée ici) de la membrane. L'allure de la courbe $\zeta = f(pH)$ permet également d'identifier des surfaces amphotères ou ayant des groupes fonctionnels à la fois acides et basiques [Desmukh et Childress (2001)].

1.2.2.2. Charge des solutés

Comme nous venons de le voir, les membranes d'OI présentent une charge généralement négative. Il est donc clair qu'un soluté chargé négativement sera mieux retenu, par répulsion électrostatique, qu'un soluté neutre. Le respect de l'électroneutralité implique que les composés chargés positivement le seront également [Shim et al. (2002)]. De plus, les ions sont entourés d'une sphère de solvatation plus importante que les molécules neutres, ce qui accentue leur encombrement stérique [Liew et al. (1995)] et donc leur rétention.

Les molécules ionisables sont donc en général mieux retenues sous leur forme ionisée [Berg et al. (1997), Ozaki et Li (2002)]. Cet effet est d'autant plus marqué que la molécule est petite car sa densité de charge est alors plus élevée.

Pour des molécules de masses molaires proches, celles de même signe que la membrane sont mieux retenues que les neutres, elles-mêmes mieux retenues que celles de charge opposée à celle de la membrane [Van der Bruggen et al. (1999), Hu et al. (2003)]. Pour ces dernières, l'attraction électrostatique favorise leur passage.

Pour les plus grosses molécules les effets stériques restent prédominants [Van der Bruggen et al. (1999)].

Les autres paramètres tel que la température, pression,..ect, seront détaillée dans le chapitre § 2.

1.2.2.3. Influence de la composition de la solution sur la charge de la membrane

La charge de la membrane dépend également de la force ionique et de la composition de la solution. Les espèces présentes peuvent interagir avec la membrane chargée et en modifier la charge apparente. Ainsi, pour des membranes chargées négativement, des composés cationiques sont susceptibles de se lier à elle et de former un écran de charge positive, la rendant moins négative [Ardhaoui et al. (2003), Bellona et Drewes (2005)], ce qui peut modifier le taux de rétention d'autres molécules. Ce phénomène est également décrit comme

un écrantage de charge par augmentation de la force ionique [Ardhaoui et al. (2003)]. Il a été montré que des membranes d'ultrafiltration et microfiltration deviennent elles aussi moins négatives lorsque la force ionique augmente, par écrantage de charges dû au contre-ion[Ricq et al. (1998)].

Par exemple, une solution de $CaCl_2$ déplace le pH_i de la membrane vers les pH basiques [Ardhaoui et al. (2003)] et peut réduire la charge d'une membrane de NF de 20 à 25% [Bellona et al. (2005)] : les ions Ca^{2+} en fortes interactions avec les groupements -RCOO- de la membrane, modifie sa charge apparente. Ce type d'interactions n'est pas seulement électrostatique mais aussi de nature chimique en fonction de la structure du polymère étudié [Ardhaoui et al. (2003)].

Cependant, les composés chargés de taille proche ou supérieure à celle des pores sont moins affectés par cette diminution de la charge négative car c'est l'exclusion stérique qui domine le mécanisme de rétention, leur taux de rétention reste élevé.

Certains composés peuvent provoquer l'effet inverse : par exemple, l'ajout d'acides humiques rend les membranes plus négatives [Childress et Desmukh (1998)]. Les acides s'adsorbent sur la membrane et leurs groupements fonctionnels chargés négativement dominent alors la charge de la surface, et ce quel que soit le pH. À pH faible, la membrane et les acides humiques portent des charges opposées, l'adsorption des acides est favorisée par les interactions électrostatiques et hydrophobes. Alors qu'à pH élevé, ils présentent tous deux une charge négative ; l'adsorption est alors dominée par les interactions hydrophobes.

Le sodium dodécyl sulfate (SDS), surfactant anionique, provoque également une augmentation de la négativité de la membrane ainsi qu'un agent de stockage, le métabisulfite de sodium ($Na_2S_2O_5$) par interaction avec des ions $S_2O_5^{2-}$ avec la membrane [Desmukh et Childress (2001)]. D'une manière générale, l'ajout d'ions divalents a tendance à faire évoluer la charge des membranes vers des valeurs de même signe [Childress et Elimelech (1996)].

Les composés neutres peuvent également avoir une influence sur la charge de la membrane, ou tout du moins sur le résultat obtenu par mesure du potentiel zêta de la membrane.

Desmukh et Childress (2001) constatent par exemple que l'ajout de glutaraldéhyde et d'atrazine rend ce potentiel légèrement moins négatif. Comme ces composés ne présentent pas de groupements chargés, ils ne devraient, en théorie, pas avoir d'influence sur les charges

de surface de la membrane. En réalité, leur adsorption modifie la répartition des charges dans le liquide proche de la surface de la membrane, modifiant le résultat obtenu.

Ces phénomènes d'adsorption, leurs origines et leurs conséquences, vont être approfondis dans la partie suivante.

1.2.3. Adsorption

Nous parlerons ici sur l'adsorption (phénomène de surface), tout en étant conscient que, dans certains cas, des phénomènes de sorption dans le volume peuvent avoir lieu. Dans les deux cas, les interactions mises en jeu sont les mêmes des:

- interactions de Lifshitz-van der Waals (LW) : entre des molécules formant des dipôles permanents ou induits ;
- interactions acido-basique au sens de Lewis : entre une entité donneuse d'électron et une entité réceptrice d'électron ;
- liaisons hydrogène (liaisons H) : entre une entité donneuse d'hydrogène et une entité réceptrice d'hydrogène ;
- interactions π-π, cas particulier des interactions de LW, entre les électrons π des noyaux aromatiques.

Ainsi, l'adsorption est fortement liée à l'hydrophobicité des molécules, mais également à leur capacité à former des liaisons hydrogène et à leur polarité.

1.2.3.1. Évaluation de l'hydrophobicité de la membrane et des solutés

La mesure de l'angle de contact α que forme l'eau sur une membrane permet d'avoir une idée de l'hydrophobicité de cette membrane. Cette dernière est supposée gouverner la mouillabilité de la membrane en particulier par l'eau, et donc avoir une influence sur ses performances [Ardhaoui et al. (2003)]. Il existe trois méthodes de mesure de l'angle de contact : la bulle captive, la technique de la lame de Wilhelmy et la goutte posée [Gumi et al. (2003)].

Avec la méthode de la goutte posée et l'eau (Figure 1.3), si α est **supérieur à 90°**, la membrane est dite **hydrophobe** et s'il est **inférieur à 90°**, la membrane est dite **hydrophile**.

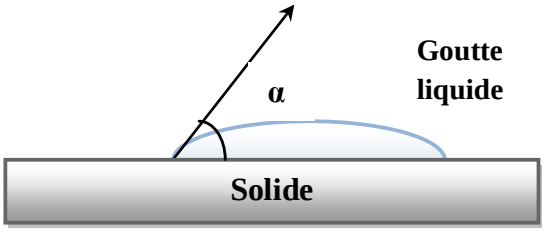


Figure 1.3. Angle de contact.

La plupart des membranes d'OI sont hydrophiles avec des valeurs d'angle de contact généralement comprises entre 40 et 70° [Norberg et al. (2007)].

Des mesures d'angle de contact avec des solutions de pH différents permettent également d'avoir accès au pH_i, correspondant au point d'inflexion de la courbe $\alpha = f(pH)$. Les résultats sont proches de ceux obtenus avec les mesures de potentiel zêta [Ardhaoui et al. (2003)].

Une hystérésis peut être observée entre l'angle de contact de dépôt et de retrait de la goutte.

En effet, lors du retrait, la force capillaire des pores augmente la résistance au mouvement de la goutte sur la surface de la membrane. Cette hystérésis est d'autant plus importante que la porosité et la rugosité sont élevées [Gumi et al. (2003)], sa mesure donne donc une information directe sur la structure de la membrane.

La variation de l'angle de contact au cours de la durée d'utilisation de la membrane peut également permettre d'évaluer l'adsorption [Van der Bruggen et al. (2002b)] et/ou le colmatage [Ardhaoui et al. (2003)].

Le caractère **hydrophobe** ou **hydrophile** des solutés va donc jouer un rôle sur leur **rétention**. Elle est évaluée par le coefficient de partage octanol-eau K_{ow}, plus souvent exprimé sous forme logarithmique $log\ K_{ow}$. S'il est **supérieur à 0**, la molécule est **hydrophobe** ; s'il est **inférieur**, la molécule est **hydrophile**. On parle également de molécules polaires/apolaires. Les molécules hydrophobes sont en général apolaires.

Par ailleurs la capacité des solutés à former des liaisons hydrogène est aussi un indicateur de leur hydrophilie. Des paramètres comme *le nombre de Taft* et *d'Hammett* (effet des substituants sur la polarité) et υ (variation de l'élongation de la liaison OH dans différents solvants) ont été utilisés pour comparer la polarité des molécules cycliques ou portant une fonction alcool [Matsuura et al. (1974), Dickson et al. (1975)].

La répartition de charge peut également être exprimée par le moment dipolaire de la molécule. Celui-ci est la résultante du moment dipolaire permanent et du moment dipolaire induit. Ce dernier est proportionnel au champ électrique dans lequel il se trouve, par une constante de proportionnalité appelée polarisabilité [Van der Bruggen et al. (1999)].

1.2.3.2. Conséquences de l'adsorption

L'adsorption peut être due à des interactions hydrophobes entre la membrane et les solutés.

Kiso et al. (2000, 2001a) ont montré que, dans le cas de pesticides, le taux de rétention est élevé pour les solutés ayant un coefficient de partage entre la membrane et la solution élevé (solutés plus affine envers la membrane que la solution). Ce dernier augmente avec le coefficient de partage octanol-eau.

Van der Bruggen et al. (2002a) montrent que la quantité adsorbée sur les membranes augmente à la fois avec le moment dipolaire et le *log* K_{ow}, la corrélation étant bien meilleure pour ce dernier. Ils montrent également que pour des molécules de taille similaire, la chute de densité de flux au cours du procédé est plus importante pour les molécules présentant un *log* K_{ow} élevé. En effet, leur adsorption plus importante gêne significativement le passage de l'eau.

L'adsorption des composés neutres hydrophobes peut être irréversible, et présenter un plateau de saturation, ou réversible, et participer au mécanisme de transfert en étant suivie d'un phénomène de diffusion [Williams et al. (1999)]. Dans le cas du traitement de l'œstrone par NF, il a été montré que cette adsorption engendre un taux de rétention élevé au début de la filtration, qui diminue une fois que la membrane est saturée en soluté [Nghiem et al. (2002)].

Bien que les interactions de LW (concernant plutôt les composés apolaires) jouent un rôle sur l'adsorption des composés, les composés fortement polaires peuvent aussi interagir avec la membrane, globalement hydrophile. Matsuura et al. (1974) ont montré que l'augmentation de l'acidité et de la capacité à former des liaisons H, pour des alcools et des phénols, diminue leur rétention. Des paramètres comme *le nombre de Taft*, *d'Hammett et* υ se relient bien à la rétention de ces composés. Ils ont pensé Matsuura et Sourirajan (1971, 1972) que l'augmentation de la polarité (surtout lorsque *le nombre de Taft* et υ deviennent plus élevés que ceux de l'eau) leur permet de s'adsorber sur des membranes en acétate de cellulose par liaisons H et de diffuser ensuite à travers la membrane. Le taux rétention peut alors devenir

négatif (concentration du perméat supérieure à celle du rétentat) car le passage des solutés polaires est favorisé par rapport à celui de l'eau.

D'autres études sur des membranes en polyamide rapportent le même phénomène : des composés non chargés avec un faible *log* K_{ow} et une forte capacité à former des liaisons hydrogène (phénol) peuvent s'adsorber sur les membranes et en modifier les performances [Van der Bruggen et al. (2002a)]. En effet, des liaisons H peuvent s'établir entre les groupements –OH d'une molécule et les groupements carbonyles –C=O ou acides carboxyliques –COOH de la membrane [Williams et al. (1999)]. D'autres auteurs précisent que pour des molécules présentant un moment dipolaire permanent, plus celui-ci est élevé, plus la rétention des molécules est faible. En effet, la partie de la molécule portant une charge opposée à celle de la membrane est attirée vers celle-ci favorisant alors son passage [Van der Bruggen et al. (1999)].

Van der Bruggen et al. (2002) rapportent que les composés polaires de taille similaire à celle des pores causent la plus forte perte de densité de flux car ils bloquent les chemins empruntés habituellement par l'eau. En effet, si les molécules organiques créent des liaisons H avec la membrane plus fortes que l'eau, celle-ci sera moins à même d'interagir avec la membrane pour la traverser.

Pour un grand nombre de composés, il est possible d'établir une relation linéaire entre la diminution de la densité de flux au cours du procédé et la quantité de molécules adsorbées sur la membrane [Williams et al. (1999), Van der Bruggen et al. (2002b)] que ce soit par des interactions hydrophobes ou par liaisons H.

Ces interactions peuvent être représentées par plusieurs modèles d'adsorption. Williams et al. (1999) utilisent une équation de type Langmuir. Ils considèrent que la membrane possède un nombre fini de sites sur lesquels les molécules d'eau ou de solutés peuvent s'adsorber. Il est également possible d'exprimer l'adsorption par une isotherme de Freundlich [Van der Bruggen et al. (2002b), Kimura et al. (2003)] ou un simple coefficient de partage [Kiso et al. (2000), Kiso et al. (2001b)].

1.2.4. Influence des solutés

Les différents solutés peuvent avoir une influence sur leur taux de rétention respectif. Par exemple, pour des effluents d'évaporation de lait, le citrate est retenu à 99,9%. Sa rétention

est très forte car il se lie aux ions calcium, magnésium et à la caséine micellaire pour former des ensembles de taille plus importante [Balannec et al. (2004)].

Au contraire, en présence d'ions mono et multivalents, on peut voir l'apparition d'un taux de rétention négatif des ions monovalents [Bodalo-Santoyo et al. (2003)]. En effet, les ions multivalents sont très bien retenus et pour préserver l'électroneutralité de chaque côté de la membrane, les ions monovalents ont tendance à traverser la membrane. Ce même effet d'électroneutralité implique que le taux de rétention de cations augmente en présence d'anions, qui sont bien retenus par répulsion électrostatique avec la membrane [Bellona et al. (2004), Schäfer et al. (2004)].

Les effets d'interaction entre les molécules peuvent induire un changement de comportement de la molécule seule dans le solvant et en mélange complexe dans le même solvant. Deux phénomènes peuvent avoir lieu : un effet de couplage de flux (couplage positif de friction) où le composé le plus perméable entraîne les autres à travers la membrane ou un effet de rétention accrue par formation d'agrégats de molécules [Soltanieh et Sahebdelfar (2001)]. Par exemple, une étude sur les pesticides indique que le taux de rétention de l'isoprothiolane passe de 93,7% seul à 74,8% en présence de dichlorvos, lui-même retenu à 46,2% seul. Ce dernier aurait tendance à entraîner le premier à travers la membrane [Kiso et al. (2000)].

En revanche, pour la cyazine (métabolite du pesticide atrazine), la rétention est plus faible en solution avec de l'eau milliQ qu'avec une eau d'effluent secondaire [Boussahel et al. (2002)], contenant des acides humiques hydrophobes. Dans ce cas, la cyazine s'adsorberait sur ces acides pour former des pseudo-complexes et serait ainsi mieux retenue que lorsqu'elle est seule en solution.

Il a aussi été observé que la rétention de l'acide acétique par des membranes spiralées en polyamide aromatique était modifiée en présence d'un autre acide carboxylique [Hausmanns et al. (1996)]. L'ajout d'acide carboxylique engendre une augmentation du taux de rétention de l'acide acétique, et ce d'autant plus que la masse molaire de l'acide ajouté est élevée. Dans ce cas, les acides formeraient des agrégats moléculaires ayant un encombrement plus important que l'acide acétique seul [Tödtheide et al. (1997)]. En revanche, en présence d'un acide ayant un cycle aromatique, le taux de rétention de l'acide acétique diminue. Dans ce cas, l'interaction entre la molécule cyclique et la membrane modifierait les propriétés de celle-ci et favoriserait le passage de l'acide acétique.

Ces phénomènes de couplage de flux et de formation d'agrégats peuvent être concomitants. Ainsi, Weissbrodt (2001) étudie la rétention du propan-1-ol en présence d'une autre molécule appartenant à différentes familles (acide carboxylique, cétone, aldéhyde, alcool). Il en conclut que le taux de rétention du propan-1-ol est proportionnel à la densité de flux de la molécule ajoutée et inversement proportionnel à son diamètre de Stokes, sa masse molaire et son moment dipolaire. Ainsi, pour une même molécule ajoutée, les effets de couplage de densités de flux favorisent le passage de l'alcool, tandis que les effets d'interactions stériques et polaires entre les solutés le diminuent.

Le tableau 1.1, récapitule les principaux travaux de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF.

Tableau 1.1. Résumé des autres travaux lors de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF durant les années 1997 à 2009.

NM	Molécules à séparer	Paramètres étudiés	Nature de la membrane	Observations	Références
7	2-éthoxy éthanol, 1,2-éthandiol, 2,2-diméthyl-1,3-propanediol, formaldéhyde, 2-butanone l'acétate d'éthyle, tétrahydrofuranne	Tr, Nombre de Taft	Acétate de cellulose membrane d'OI de type FT30.	**Tr** proprement **α** nombre de Taft	Kastelan-Kunst et al. (1997)
4	Atrazine, simazine, diuron, isoproturon (pesticides)	Tr, Moment dipolaire	4 membranes de NF :3 en polyamides et un en polyethersulfone.	**Tr** inversement **α** moment dipolaire	Van der Bruggen et al. (1998)
25	Comporte les alcools, cétones, esters, sucres et teinte.	Tr, Poids moléculaire, diamètre de Stokes, le volume molaire, et le diamètre moléculaire.	4 membranes de NF (deux en (polyamides et deux en olysulfone)	**Tr** proprement **α** (moment dipolaire, la taille moléculaire)	Van der Bruggen et al. (1999)
14	Des pesticides	Tr, K_{ow}, poids et diamètre moléculaire	Une membrane d'OI (polyamide) et trois membranes de NF (une membrane en polyamide et deux en polyethersulfone)	**Tr** proprement **α** (K_{ow}, poids et diamètre moléculaire)	Kiso et al. (2000)
/	Alcools et glucides, 11 phtalates d'alkyle et 7 mono-benzènes	Tr, Largeur de la molécule, K_{ow}	Idem avec le précédant	▪ **Tr** proprement **α** largeur moléculaire ▪ Aucune relation observée entre **Tr** et la taille de la molécule sur les composés aromatiques (11 alkyl phthalates et 7 mono- benzènes. ▪ Par contre leur rétention est proprement **α** K_{ow}(**R^2 = 0,812** obtenue pour mono- benzènes)	Kiso et al. (2001a et b)
19	5 molécules d'alcools, 9 molécules de phénols, acide acétique, urée, glucose, aniline et acide de méthyl acétique, chlorophénoxy.	Tr, Largeur de la molécule, pKa	Une membrane d'OI en polyamide	▪ **À pH compris entre 5 et 9**: **Tr** proprement **α** poids moléculaires avec exclusion d'alcool benzylique ou **R^2 > 0,957**. ▪ **Tr** proprement **α** largeur de la molécule ou **R^2 > 0,943** en les molécules (triéthylène glycol a été exclu)	Ozaki and Li (2002)

9	**CPAs** : phénacétine , primidone, diclofenaque ;acide anthracène-9-carboxylique , acide salicylique, **PEs** : acide 2,2-dichloroacétique , trichloroacetamide , 2-Naphtol, bisphénol-A.	L'effet de débit d'alimentation et leur concentration sur la rétention des **PEs** et **CPAs** .	Une membrane d'OI polyamide TFC(RO-XLE) et une membranes de NF en polyamide TFC(ESNA)	Le taux de rétention des micropolluants **α** débit d'alimentation.	Kimura et al. (2003)
11	**CPAs :** Bezafibrate, acide clofibrique,carbamazépine, diclofenaque, primidone, isopropylantipyrine, phénacétine, sulfamethoxazole; **PEs :** carbaryl, 17-Estradiol, bisphenol.	Tr, Moment dipolaire, MWCO, log K_{ow}	Deux membranes d'OI : un en polyamide (XLE, Dow-FilmTec) et l'autre en acétate de céllulose (SC-3100, Toray)	▪ Le taux de rétention de ces molécules a été élevé dans la membrane en polyamide (57–91%) qui est en fonction de MWCO par contre le taux de rétention de la membrane de C-3100 α polarité des molécules. ▪ Molécules hydrophile => **Log K_{ow} ↘ => moment dipolaire ↑** .	Kimura et al. (2004)
22	PEs et CPAs	Tr, la taille des molécules, moment dipolaire, log K_{ow}, la solubilité des molécules	Deux membranes de NF (TS80,NF270) et un membrane d'OI (X20)	▪ Le taux de rétention de la membrane d'OI a été élevé (**>90%)** par contre la rétention des membranes de NF a été faible. ▪ La rétention des molécules hydrophobe a été élevée.	Anna et al. (2008)
6	Acide clofiblique, diclofénaque, kétoprofène , acide mefenamique, carbamazépine , primidone	Tr, la qualité de l'alimentation des membranes(les procédés de prétraitement).	Une membrane de NF (UTC-60) et l'autre de l'OI (LF10)	Faite un procédé de prétraitement adéquat pour avoir une taux de rétention élevée.	Kimura (2009)

α : Proportionnel, **Tr** = Le taux de rétention, **NM** : Nombre des Molécules, **PEs** : Perturbateurs Endocriniens, **CPAs** : Composés Pharmaceutiques Actifs.

1.3. Revue des travaux de modélisation par les RNA

Pour donner une signification de problème rencontré lors de la séparation des MO et MIO et surtout organiques par les procédés d'OI et NF, ils ont développé des modèles pour étudier la performance de ces procédés avec l'utilisation des analyses et les expériences qui ont été réalisés. Parmi ces modèles nous rencontrons le RNA.

Mais il y un nombre réduit de travaux cités dans la revue de la littérature relative aux travaux sur la modélisation par les RNA dans le dessalement et la rétention des MO par les membranes d'OI et NF durant les années 2005-2010. La recherche bibliographique effectuée dans ce travail est résumé dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2. Tableau récapitulatif des références bibliographiques relatives aux travaux sur la modélisation par les RNA dans le dessalement et la rétention des MO dissous dans de l'eau par les membranes d'OI et NF.

Type de RNA et architecteur	Algorithme	Type d'application	Références
FFNN:PMC ; **{3 ;(5) ; 1}**	LM	Calcule le débit du perméat lors de dessalement de l'eau de mer par procédé d'OI.	Abbas et Al-Bastaki (2005)
FFNN:PMC-RBF; **{3;(2);1}**	LM	L'utilisation d'un modèle **SD/RNA** dans la prédiction de la concentration du perméat lors de dessalement de l'eau par les procédés d'OI et NF.	Zhao et al. (2005)
FFNN:PMC ; **{1 ;(1) ; 1}**	LM	L'utilisation d'un modèle **QSPR/RNA** dans le calcul de la rétention des MO par les membranes d'OI.	Libotean et al. (2008)
FFNN:PMC ; **{7;(5);1}**	LM	Calcule le débit du perméat et le passage de sel retenu par les membranes d'OI lors de dessalement de l'eau saumâtre.	Libotean et al. (2009)
FFNN:PS ; **{5 ;(15) ; 2}**	LM	Développement d'un modèle **RNA** pour calculer la **TDS_p** et **Ptm** dans le cas de dessalement de l'eau de mer par procédé d'OI.	Young Geun et al. (2009)
FFNN:PMC ; **LM :{4 ;(2) ; 1}** **SCG :{4 ;(2) ; 1}**	LM et SCG	L'utilisation d'un modèle **QSAR/RNA** dans le calcul de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF.	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
FFNN:PMC; 'Non mentionné'	LM	L'utilisation d'un modèle **QSAR/RNA** dans le calcul de la rétention des MO dissous dans l'eau (des contaminants) par des membranes de NF en polyamide.	Yangali-Quintanilla et al. (2010)

FFNN:Feed Forward Neuronal Network, **LM** :Levenberg–Marquardt, **SCG** :Scaled Conjugate Gradient, **RBF**:Radial Basic Functions, **QSAR** : A quantitative Structure Activity Relationship, **QSPR :** Quantitative Structure–Property Relations, **PMC :** Perceptron Multi-Couches, **{E ;(c_1,c_2); S}** présente l'architecteur de RNA avec **E :** Nombre des paramètres d'entrés, **S :** Nombre des paramètres de sortiés, **c_1 :** nombre de neurones dans la 1ere couche caché**, c_1 :** nombre de neurones dans le 2eme couche caché.

1.4. Modèles de transfert de matière

1.4.1. Thermodynamique irréversible

Les principes de la thermodynamique des processus irréversibles **(TPI)** ont été appliqués assez tôt au procédé d'OI par **Kedem et Katchalsky (1958)**. Le système est supposé proche de l'équilibre thermodynamique, par conséquent, les densités de flux de perméat J_P et de soluté J_S peuvent être décrites par des relations phénoménologiques linéaires, prenant en compte leur couplage [Kedem et Katchalsky (1958)] :

$$J_p = A\,(Ptm - \sigma \Delta \Pi) \tag{1.3}$$

$$J_S = \omega \Delta \Pi + (1-\sigma) C_{m-moy} J_p \tag{1.4}$$

Avec

$C_{m\text{-}moy}$: moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane, $mol.m^{-3}$

Ptm : pression transmembranaire, *bar*

$\Delta \Pi$ *:* différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane, *bar*

A, ω et σ sont les coefficients phénoménologiques respectivement de filtration (perméabilité de la membrane à la solution), de réflexion (relation entre J_S et Π) et de perméation (couplage entre les densités de flux de solutés et de solvant).

J_S comprend donc une composante dépendant de la pression puisque J_P dépend elle-même de la pression [Van der Bruggen et Vandecasteele (2002)]. L'**inconvénient** de ce modèle est que les coefficients utilisés peuvent être dépendants des concentrations, comme c'est le cas en particulier pour ω [Kargol (2001)].

Spiegler et Kedem (1966) ont donc développé un autre modèle prenant en compte des perméabilités et des coefficients de réflexion locaux [Spiegler et Kedem (1966)] :

$$J_p = P_p\left(\frac{dP}{dx} - \sigma \frac{d\Pi}{dx}\right) \tag{1.5}$$

$$J_S = -\frac{dC_m}{dx} + (1-\sigma) C_m J_p \tag{1.6}$$

Où x : dimension dans le sens de l'épaisseur de la membrane, m

P_p : coefficient de passage de la solution aqueuse, $m^2.s^{-1}.Pa^{-1}$

P_s : coefficient de passage du soluté, $m^2.s^{-1}$

C_m : concentration dans la membrane, $mol.m^{-3}$

La densité de flux de soluté se sépare donc ici aussi en 2 composantes : l'une de diffusion qui dépend de la différence de concentration en soluté de part et d'autre de la membrane, l'autre de convection due au flux de solvant (eau). À basse pression, les deux termes sont importants. Plus la pression est forte, plus le terme convectif va être prédominant. Après intégration, on peut écrire :

$$T_r = \frac{\sigma(1-F_{sk})}{1-\sigma F_{sk}} \tag{1.7}$$

$$F_{sk} = exp\left(-\frac{1-J_P}{P_s}\right) \tag{1.8}$$

F_{sk} : coefficient de Spiegler et Kedem

Ce modèle a été beaucoup utilisé pour décrire et analyser des séparations en OI, et donne de bons résultats, même pour les MO [Agenson et al. (2003)]. Il est possible de déterminer les paramètres de ce type de modèle à partir de la rétention expérimentale d'une molécule et de prévoir ensuite la rétention d'autres molécules [Van der Bruggen et Vandecasteele (2002)].

Kargol (2001), lui, a relevé des corrélations entre les 3 coefficients et essaie de simplifier le modèle de Kedem et Katchalsky en utilisant une approche mécanistique.

Il est également possible d'utiliser les équations générales de Stefan-Maxwell [Straatsma et al. (2002)] pour des ions inorganiques et pour des solutions à plusieurs composés lorsque les densités de flux sont faibles [Soltanieh et Sahebdelfar (2001)]. Cette approche permet également d'écrire des modèles plus complexes prenant en compte une composante de convection et de diffusion dans les pores ainsi qu'une composante de diffusion dans la matrice polymère [Pontalier et al. (1999)].

L'**inconvénient** majeur de l'utilisation de la **TPI** est qu'elle traite la membrane comme une boite noire. Le transport peut être décrit mais elle ne permet pas de prévoir la séparation en se basant sur la structure et les propriétés de la membrane [Williams (2003)]. De plus, pour certaines solutions contenant des composés organiques, la densité de flux de perméat n'est pas correctement décrite : les valeurs expérimentales sont bien plus faibles que les valeurs calculées.

1.4.2. Modèles de solubilisation-diffusion

Le modèle de solubilisation-diffusion **(SD)** a été proposé en 1965 par **Lonsdale**. Du fait de sa simplicité alliée à son efficacité, il est majoritairement utilisé. Il suppose que la membrane est homogène et non poreuse. Le soluté et le solvant sont partiellement dissous dans la membrane et diffusent en son sein. Leurs diffusions sont indépendantes l'une de l'autre et fonction seulement des gradients respectifs de potentiel chimique. Ces gradients sont dus aux différences de pression et de concentration de part et d'autre de la membrane (OI/NF) [Lonsdale et al. (1965)].

La densité de flux J_i d'un composé *i* est décrite par :

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \tag{1.9}$$

Avec

J_i : densité de flux du composé *i*, $mol.m^{-2}.s^{-1}$

L_i : coefficient de proportionnalité, $mol^2.m^{-1}.s^{-1}.J^{-1}$

$\frac{d\mu_i}{dx}$:gradient de potentiel chimique du composé *i* selon la direction du transfert, $J.mol^{-1}.m^{-1}$

Le potentiel chimique dépend, en OI, des forces motrices que sont la pression et la concentration :

$$d\mu_i = RTd\left(ln(\gamma_i c_i)\right) + V_{m,i}dP \tag{1.10}$$

Où

T : température absolue, *K*

γ_i : coefficient d'activité, *sans unité*

c_i : fraction molaire en soluté *i* de la membrane, *sans unité*

$V_{m,i}$: volume molaire du composé *i*, $m^3.mol^{-1}$

La membrane est considérée comme un liquide, c'est-à-dire que la pression y est uniforme et égale à la pression côté concentrât [Wijmans et Baker(1995)]. La différence de potentiel chimique aux bornes de la membrane n'est donc due qu'à la différence de concentration ($V_{m,i}$ *dP* négligé dans l'équation 1.10) et ce, que ce soit pour le solvant ou le soluté.

En substituant l'équation 1.10 dans l'équation 1.9, on obtient la densité de flux de soluté traversant la membrane :

$$J_i = -L_i RT \frac{d\ln(\gamma_i c_i)}{dx} = -\frac{L_i RT}{c_i}\frac{dc_i}{dx} \qquad (1.11)$$

En intégrant sur l'épaisseur de la membrane δ, on obtient :

$$J_i = D_i \frac{\left(C_{mC,i} - C_{mP,i}\right)}{\delta} \qquad (1.12)$$

$C_{mC,i}$, $C_{mP,i}$: concentration dans la membrane en $x=0$ (coté concentrât) et en $x=\delta$ (côté perméat), $mol.m^{-3}$

$D_i = \frac{L_i RT}{c_i C_{tot}}$: coefficient de diffusion du composé *i* dans la membrane, $m^2.s^{-1}$

δ : épaisseur de la membrane, *m*

Chaque interface est à l'équilibre, il y a donc un gradient continu de potentiel chimique d'un côté à l'autre de la membrane. La diffusion est le phénomène limitant.

À l'interface solution-membrane, côté rétentat, il n'y a pas de différence de pression.

L'égalité des potentiels chimiques ne concerne que le terme de concentration :

$$\mu_{C,i} = \mu_{mC,i} \Leftrightarrow C_{mC,i} = \frac{\gamma_{C,i}}{\gamma_{mC,i}} C_{C,i} = K_i C_{C,i} \qquad (1.13)$$

Où

$\mu_{C,i}$: potentiel chimique dans le concentrât, $J.mol^{-1}$

$\mu_{mC,i}$: potentiel chimique dans la membrane, côté concentrât, $J.mol^{-1}$

$\gamma_{C,i}$: coefficient d'activité du composé *i*, dans le concentrât, *sans unité*

$\gamma_{mC,i}$: coefficient d'activité dans la membrane, côté concentrât, *sans unité*

$C_{C,i}$: concentration dans le concentrât, $mol.m^{-3}$

$C_{mC,i}$: concentration dans la membrane, côté concentrât, $mol.m^{-3}$

K_i : coefficient de partage du composé *i* entre la membrane et la solution, *sans unité*

Côté perméat, à l'interface membrane-solution, la pression passe de P_C à P_P. En considérant que le coefficient de partage est constant, on obtient :

$$\mu_{P,i} = \mu_{mP,i} \Leftrightarrow C_{mP,i} = \frac{\gamma_{P,i}}{\gamma_{mP,i}} C_{P,i} \left(\frac{-V_{m,i}(P_C - P_P)}{RT} \right) = K_i C_{P,i} \left(\frac{-V_{m,i}(P_C - P_P)}{RT} \right) \quad (1.14)$$

Avec

$\mu_{P,i}$: potentiel chimique dans le perméat, $J.mol^{-1}$

$\mu_{mP,i}$: potentiel chimique dans la membrane, côté perméat, $J.mol^{-1}$

$\gamma_{P,i}$: coefficient d'activité dans le perméat, *sans unité*

$\gamma_{mP,i}$: coefficient d'activité dans la membrane, côté perméat, *sans unité*

$C_{P,i}$: concentration dans le perméat, $mol.m^{-3}$

$C_{mP,i}$: concentration dans la membrane, côté perméat, $mol.m^{-3}$

En remplaçant $C_{mC,i}$ et $C_{mP,i}$ par leur expression (Équations 1.13 et 1.14) dans l'équation 1.12, on obtient l'expression de la densité de flux valable à la fois pour le solvant et les solutés :

$$J_i = \frac{D_i K_i}{\delta} \left[C_{C,i} - C_{P,i} \, exp\left(\frac{-V_{m,i}(P_C - P_P)}{RT} \right) \right] \quad (1.15)$$

Dans le cas du solvant, après simplification considérant d'une part qu'à l'équilibre osmotique la densité de flux est nulle et d'autre part que le terme de l'exponentielle est petit dans les conditions de fonctionnement normales du procédé, cette équation se réduit à :

$$J_P = \frac{D_e K_e}{\delta RT} C_{e,C} V_{m,e} (Ptm - \Delta\Pi) \quad (1.16)$$

Où

D_e : coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane, $m^2.s^{-1}$

K_e : coefficient de partage de l'eau entre la solution et la membrane, *sans unité*

$C_{e,C}$: concentration en eau du concentrât, $mol.m^{-3}$

$V_{m,e}$: volume molaire de l'eau, $m^3.mol^{-1}$

Cette équation peut être simplifiée en considérant, à une température donnée, comme une constante le premier terme, que l'on nomme la perméabilité de la membrane à l'eau (ou à la solution) *A* :

$$A = \frac{D_e K_e}{\delta RT} C_{e,C} V_{m,e} \tag{1.17}$$

D'où $$J_p = A(Ptm - \Delta\Pi) \tag{1.18}$$

Avec

A : perméabilité de la membrane à l'eau, $m.s^{-1}.Pa^{-1}$

Pour chaque soluté *i*, on peut simplifier l'équation 1.15 en considérant comme précédemment que le terme de l'exponentielle est faible et que l'exponentielle vaut donc 1, ainsi :

$$J_S = \frac{D_i K_i}{\delta}(C_{C,i} - C_{P,i}) \tag{1.19}$$

On estime que le terme $D_i K_i / \delta$ est une constante appelée perméabilité de la membrane au soluté *B* ($mol.m^{-2}.s^{-1}$), d'où :

$$J_s = B(C_{B,i} - C_{P,i}) \tag{1.20}$$

Les différences de solubilités, de coefficients de partage et de diffusivités jouent un rôle très important dans ce modèle et influencent beaucoup les densités de flux. Pour le soluté, la différence de pression n'a pas d'influence.
Le taux de rétention est relié à la densité de flux de perméat par la relation suivante :

$$\frac{1}{Tr} = 1 + B\frac{1}{J_P} \tag{1.21}$$

Cette équation montre que lorsque la pression transmembranaire et donc J_P tendent vers l'infini, le taux de rétention tend vers 100%. C'est en fait rarement le cas, car en réalité les

densités de flux sont couplées. Le taux de rétention tend alors vers une valeur asymptotique inférieure à 100% [Maurel (2006)], le passage d'eau entraînant toujours partiellement celui du soluté.

Pour une membrane ayant une rétention totale *(σ=1)*, le modèle SD et le modèle de Kedem-Katchalsky sont équivalents.

L'avantage de ce modèle est que seulement deux paramètres globaux (*A* et *B*) sont nécessaires pour caractériser le système. Il a donc été beaucoup appliqué, que ce soit pour les sels inorganiques ou pour les MO. Cependant, il est limité aux membranes (OI/NF) ayant une faible teneur en eau. Pour les composés organiques, il n'est pas toujours adéquat.

Cela peut être dû à la présence d'imperfections (pores) dans la membrane, à des effets de convection dans les pores et/ou aux interactions membrane-solvant-soluté [Williams (2003)].

Le modèle de **solubilisation- diffusion imperfection**, décrit par **Sherwood en 1967**, est une modification du modèle SD classique. Il considère que la membrane présente des imperfections appelées pores. Il introduit donc un terme de convection dans les pores [Sherwood et al. (1967)] :

$$J_P = K_1(Ptm - \Delta\Pi) + K_2 Ptm \quad (1.22)$$

$$J_s = K_3(C_A - C_P) + K_2 Ptm \quad (1.23)$$

Où

K_1 : perméabilité de la membrane à la solution, $m.s^{-1}.Pa^{-1}$

K_2 : coefficient de couplage décrivant la convection dans les pores, $m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$

K_3 : coefficient de perméabilité de la membrane au soluté, $m.s^{-1}$

Le tracé de la densité de flux en fonction de la différence de pression permet d'accéder aux coefficients K_2 et K_3 et d'évaluer l'importance relative des deux phénomènes (SD et convection).

Le taux de rétention peut alors être exprimé comme suit :

$$\frac{1}{Tr} = 1 + \frac{K_3}{K_1}\frac{1}{Ptm - \Delta\Pi} + \frac{K_2}{K_1}\frac{Ptm}{Ptm - \Delta\Pi} \quad (1.24)$$

Ce modèle a été utilisé pour des acides organiques et des alcools [Peri et al. (1973)] et décrit assez bien les phénomènes. Cependant, il présente deux **inconvénients** majeurs : trois

coefficients doivent être déterminés par régression multilinéaire pour caractériser le système membranaire et certains paramètres sont à la fois fonction de la pression et de la concentration. De plus, les systèmes organiques présentent des densités de flux expérimentales plus faibles que celles calculées par le modèle [Williams (2003)].

Ces deux modèles ne permettent pas d'expliquer les rétentions négatives parfois obtenues avec des MO. Un modèle **SD étendu** a été développé par **Burghoff** en **1980**. Il prend en compte l'éventuelle dépendance du potentiel chimique du soluté à la pression. Ceci est négligeable pour les sels inorganiques mais peut être important pour les solutés organiques, ainsi :

$$J_s = B(C_A - C_P) + L_{sp}Ptm \tag{1.25}$$

L_{sp} : paramètre de transport de soluté dû à la différence de pression, $mol.m^{-2}.s^{-1}.Pa^{-1}$
Les équations ont des formes similaires au modèle précédent mais elles sont obtenues à partir de principes différents. La relation avec le taux de rétention devient :

$$\frac{1}{Tr}\left[1 - \frac{L_{sp}}{A.C_A}\left(1 - \frac{\Delta\Pi}{\Delta P}\right)\right] = 1 + B\frac{1}{J_P} \tag{1.26}$$

Ce modèle explique bien le taux de rétention négatif du phénol par des membranes d'acétate de cellulose [Burghoff et al. (1980)]. Cependant, il n'a pas été beaucoup utilisé. De plus, il ne décrit pas la diminution de flux obtenue en présence de solutés organiques.

Williams et al. (1999) proposent un modèle de **SD-adsorption** prenant en compte l'adsorption de solutés organiques sur la membrane, et non plus un simple partage (Équation 1.13). Ils considèrent que la membrane présente un nombre fini de sites d'adsorption, occupés soit par l'eau soit par le soluté. Il y a donc une adsorption compétitive entre ces entités. La concentration en « soluté + eau » dans la membrane C_{tm} est constante et représentée par une équation de type Langmuir. Elle s'apparente à une capacité maximale d'adsorption rencontrée en chromatographie :

$$C_{tm} = C_{sm} + C_{em} \tag{1.27}$$

$$\frac{C_{sm}}{C_{tm}} = \frac{b_0 C_A}{1 + b_0 C_A} \tag{1.28}$$

Avec

C_A : concentration de l'alimentation, $mol.m^{-3}$

C_{tm} : concentration totale dans la membrane, $mol.m^{-3}$

C_{sm} : concentration en solutés dans la membrane, $mol.m^{-3}$

C_{em} : concentration en eau dans la membrane, $mol.m^{-3}$

b_0 : constante, représentant l'affinité du soluté pour la membrane, $mol^{-1}.m^3$

$$J_P = \frac{1}{1 + b_0 C_1} A'(\Delta P - \Delta \Pi) \tag{1.29}$$

$$J_s = B'\left(\frac{b_0 C_A}{1 + b_0 C_A} - \frac{b_0 C_P}{1 + b_0 C_P}\right) \tag{1.30}$$

A' et *B'* sont des constantes de perméabilité modifiées qui dépendent de la concentration totale dans la membrane. La densité de flux de perméat dépend donc de la concentration en soluté dans l'alimentation *(C_A)*, ce qui n'était pas le cas des modèles précédents.

Ils utilisent également cette approche pour décrire les périodes transitoires durant lesquelles la concentration en soluté dans le perméat varie. Dans la membrane, il s'établit un équilibre entre une fraction adsorbée et une fraction non adsorbée du soluté.

Pour pouvoir utiliser ces modèles, il faut connaître *A'*, *B'* et b_0. *A'* est calculée à partir de la densité de flux de l'eau pure : $A' = J_e/Ptm$. *B'* et b_0 sont calculés à partir de la densité de flux d'eau et des concentrations dans le perméat et le concentrât obtenues expérimentalement à un temps donné. b_0 peut également être estimé à partir des constantes de dissociation *(pK_a)* pour les molécules ionisables. En revanche, les auteurs considèrent qu'il ne peut être obtenu à partir d'expériences d'adsorption en réacteur fermé agité car l'adsorption sur la couche-support, en contact direct avec la solution d'alimentation, crée alors des interférences. Ce modèle a été appliqué avec succès par ses auteurs au transfert de composés phénoliques. Aucune autre utilisation n'a été trouvée à ce jour. Cependant, il présente des incertitudes quant à la détermination de b_0 et *B'*.

Une autre solution est de modifier empiriquement la perméabilité *B* [Zhao et al. (2005)], cependant ce n'est guère satisfaisant en termes de compréhension des mécanismes. Une reformulation du modèle à partir des équations de Stefan Maxwell permet de lever certaines hypothèses et de traiter les cas de non idéalité, en particulier lorsque les perméabilités dépendent de la concentration en soluté [Williams (2003)].

1.4.3 Modèles de pores

Une autre approche est le modèle de flux par sorption capillaire préférentielle proposé par **Sourirajan** en **1970** [Sourirajan (1970)]. Ce modèle, également appelé **KSA** (Kimura-Sourirajan Analysis), suppose que le transport est assuré par des phénomènes de surface et de transport de fluide à travers les pores. À la différence du modèle SD, les pores ne sont pas des imperfections mais des micropores. De par ses propriétés chimiques, la membrane, hydrophile, sorbe préférentiellement l'eau et rejette préférentiellement les solutés. Il s'ensuit une montée capillaire du liquide dans les pores. Ce phénomène est basé sur l'équation de Gibbs reliant la tension superficielle d'une solution à son adsorption à une interface. Un fort gradient de concentration peut apparaître à cette interface. Une monocouche d'eau presque pure se forme à la surface et dans les pores de la membrane. L'application d'une pression provoque l'extraction continue de cette couche. On a donc :

$$J_P = A.Ptm - \left[\Pi(X_A) - \Pi(X_P)\right] \tag{1.31}$$

Où

A : perméabilité à l'eau pure, $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$

$\Pi(X)$: pression osmotique due à la fraction molaire X de soluté dans l'alimentation ou le perméat.

$$J_s = \frac{D_{sp} K_d C_t}{\delta}(X_A - X_P) \tag{1.32}$$

Avec

K_d : coefficient de partage du soluté entre l'alimentation et les pores, *sans unité*

D_{sp} : diffusivité du soluté dans les pores, $m^2.s^{-1}$

C_t : concentration totale en soluté en solution, $mol.m^{-3}$

X_A *:* fraction molaire en soluté dans l'alimentation, *sans unité*

X_P *:* fraction molaire en soluté dans le perméat, *sans unité*

Même si les équations apparaissent identiques à celles du modèle SD, la signification conceptuelle des paramètres est différente. À la différence du modèle SD, la concentration en solvant et en soluté dans la membrane est uniforme, le gradient de potentiel chimique ne dépend ici que du gradient de pression. Comme pour le modèle SD, la perte de flux causée par certains solutés organiques n'est pas bien représentée. Ce modèle met en évidence l'importance de l'étude des forces intermoléculaires et des interactions liquide-solide.

Le modèle de pores fins, d'abord proposé par **Merten** en 1966 [Merten (1966)] puis modifié par **Jonsson et Boesen** en **(1975)**, est une autre approche prenant en compte des pores dans la membrane. Le transport d'eau est supposé visqueux à travers les pores de la membrane, considérés comme uniformes. Le soluté, lui, est transporté par diffusion et convection dans ces pores.

Dans un pore, le soluté est soumis à une force appliquée et des forces de friction :

$$F_s = -(F_{se} + F_{sm}) \tag{1.33}$$

Où

F_S : force motrice du soluté due au gradient de potentiel chimique, *N*

F_{se} : force de friction entre le soluté et l'eau, *N*

F_{sm} : force de friction entre le soluté et le pore de la membrane, *N*

Les divers coefficients sont supposés indépendants de la concentration en soluté. Le calcul est effectué pour un pore puis intégré sur la membrane. La modification de Jonsson et Boeson consiste à différencier les coefficients de distribution côté alimentation et côté perméat.

Le flux visqueux de l'eau est déterminé en considérant un équilibre entre la force motrice de pression et les forces de friction avec le soluté et les parois des pores. Ce modèle permet de prendre en compte la taille des pores, les interactions soluté-membrane (friction) et la distribution du soluté.

Il décrit relativement bien les phénomènes mais, une fois encore, la diminution de la densité de flux en présence de solutés organiques n'est pas représentée. Pour cela, il faut corriger la taille des pores en la diminuant. Cet **inconvénient** limite l'utilisation de ce modèle.

Mehdizadeh et al. (2005) ajoutent une composante diffusive du flux à la sortie du pore. Pour des systèmes contenant du benzène et du toluène, la concentration dans le perméat calculée avec cette modification est toujours supérieure à celle obtenue avec le précédent modèle [Mehdizadeh et al. (2005)]. Ce modèle représente correctement les données expérimentales.

Le modèle de pores et de forces de surface (**SFPF** : Surface Force Pore Flow) développé par **Sourirajan et Matsuura** est une extension à deux dimensions du modèle de pores fins. Le gradient de concentration a lieu à la fois dans la profondeur de la membrane mais aussi dans sa largeur [Sourirajan et Matsuura (1985)]. Un bilan des forces sur l'eau dans le pore permet de calculer son profil de vitesse dans la membrane. La densité de flux de l'eau pure est calculée par l'équation de Poiseuille. Cependant, ce modèle est assez compliqué à mettre en œuvre.

Ce modèle ressemble à celui de pores fins mais est valide sur tout le pore, alors que le modèle de pores fins ne donne la concentration qu'au centre du pore. De plus, le modèle SFPF considère une distribution du soluté de forme Maxwell-Boltzmann, c'est-à-dire dépendant de la distance radiale.

Par ailleurs, pour les ions, une fonction de potentiel coulombien est utilisée pour prendre en compte les forces de répulsion électrostatique entre l'ion et la membrane. Pour les molécules non chargées, une fonction de potentiel de Lennard-Jones est utilisée pour prendre en compte les forces de Van der Waals. Plusieurs méthodes ont permis de résoudre les équations obtenues et il y a de très bonnes corrélations que ce soit pour la séparation de composés inorganiques ou organiques. Cependant, dans certains cas mettant en jeu des espèces organiques, il est nécessaire de diminuer artificiellement la taille des pores pour représenter correctement la densité de flux. Mais pour les solutés organiques qui engendrent une forte diminution du flux, cela ne fonctionne qu'en diminuant artificiellement la taille de pore. De plus, il serait plus représentatif d'envisager une distribution de taille de pores.

1.4.4. Prise en compte des charges du soluté et de la membrane

Les modèles précédents ne prennent pas toujours en compte la charge des solutés. D'autres modèles peuvent être employés pour décrire la séparation d'ions.

Le modèle **d'équilibre de Donnan** suppose qu'il s'établit un équilibre dynamique lorsqu'une membrane chargée est placée au contact d'une solution ionique. Le contre-ion de la solution, de charge opposée à celle de la membrane, est présent dans la membrane à une concentration plus élevée que le co-ion. Cela crée un potentiel de Donnan qui empêche l'échange diffusif des ions entre la solution et la membrane. Lorsqu'une force motrice de pression est appliquée sur la membrane pour obliger l'eau à la traverser, l'effet du potentiel de Donnan est de repousser le co-ion de la membrane. Comme l'électroneutralité doit être maintenue dans la solution, le contre-ion est aussi retenu, d'où une forte rétention de toutes les molécules chargées.

À partir de ces considérations, un modèle a été développé pour décrire les coefficients de distribution entre une membrane chargée et une solution ionique. Le modèle prédit correctement que le taux de rétention dépend de la densité de charge de la membrane, de la concentration en ions dans l'alimentation et de la charge des ions. Mais il ne prend pas en compte la diffusion et la convection.

Pour cela, il faut utiliser les équations de Nernst-Planck étendues qui intègrent les interactions électrostatiques [Hilal et al. (2004)].

$$J_s = -D_i \frac{dCi}{dx} - \frac{zC_i D_i}{RT} \Im \frac{d\psi}{dx} + K_{conv} C_i J_P \qquad (1.34)$$

Où

C_i : concentration du composé *i* dans la solution, $mol.m^{-3}$

D_i : coefficient de diffusion du composé *i* à travers la membrane, $m^2.s^{-1}$

$\mathcal{F}$: Faraday, 9,65.104 $C.mol^{-1}$

z : charge du soluté *i*, *sans unité*

ψ : potentiel, *V*

K_{conv} *:* coefficient de convection, *sans unité*

Le premier terme rend compte de la diffusion, le deuxième de l'électro-migration et le dernier de la convection.

Ainsi, de nombreux modèles existent pour décrire le transfert de matière à travers des membranes d'OI. Cependant, les modèles thermodynamiques de type « boîte noire » ne décrivent pas les mécanismes mis en jeu. Les modèles de pores ne sont pas suffisamment universels. Il est de nos jours bien accepté que le transfert de matière à travers les membranes d'osmose inverse est correctement représenté par le modèle de solubilisation-diffusion, plus universel et plus simple [Wijmans et Baker (1995)]. Il est le plus satisfaisant dans les cas des sels. Cependant, en ce qui concerne les MO, il n'est pas toujours adéquat.

Par ailleurs, les phénomènes hydrodynamiques (polarisation de concentration et évolution des débits le long de la membrane) sont rarement pris en compte.

1.4.5. Modèle de QSAR

À l'heure actuelle, la modélisation moléculaire permet le calcul de données physico-chimiques beaucoup plus précises, appelées descripteurs moléculaires. Ces derniers peuvent être reliés de manière quantitative à la rétention des molécules par des approches de type QSAR (Quantitative Structure Activity Relation) [Hansch et al. (1995), Mazza et al. (2001), Kaliszan et Markuszewski (2003), Yangali-Quintanilla et al. (2009 et 2010)].

Ce modèle combine l'interaction entre les propriétés de solutés, les caractéristiques des membranes (OI/NF) et les conditions opératoires [Yangali-Quintanilla et al. (2009)].

L'équation linéaires de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF décrire par le modèle de QSAR :

$$Rétention = 183{,}920\, eqwith - + 31{,}830\, length - 0{,}549 \log K_{ow} + 883{,}294\, SR - 945{,}133 \quad (1.35)$$

$$Rétention = 265{,}150\, eqwith - 117{,}356\, depth + 81{,}662\, length - 5{,}229 \log D + 1358{,}090\, SR - 1447{,}817 \quad (1.36)$$

$$Rétention = 265{,}150\, eqwith - 117{,}356\, depth + 81{,}662\, length - 5{,}229 \log D - 0{,}272\, MWCO - 62{,}565 \quad (1.37)$$

Avec

length : longueur équivalente de la molécule, *nm*

width : diamètre équivalent de la molécule, *nm*

depth : largeur équivalent de la molécule, *nm*

SR : rétention des sels, *sans unité*

log D : c'est le rapport de la concentration des différentes espèces ionisés et non ionisé de la molécule dans l'octanol sur la même concentration de la molécule dans l'eau, *sans unité*

log K_{ow} *:* constante de d'acidité, *sans unité* [Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010)]

1.5. Conclusion

L'analyse bibliographique met en lumière plusieurs points. D'une part, l'OI et NF sont des procédés de plus en plus répandu et de nombreuses études indiquent qu'ils permettent de traiter différents types d'effluents et des sels en retenant à la fois les MIO et MO.

D'autre part, la littérature met en évidence le rôle complexe et encore mal cerné de nombreuses interactions qui peuvent s'établir entre les solutés, l'eau et la membrane. De nombreux modèles de transfert existent mais ils ne décrivent ou n'expliquent pas toujours correctement le procédé dans le cas du transfert des MO et MIO. De plus, peu de travaux font le lien entre les mécanismes révélés par l'étude de solutions modèles et les performances de traitement de solutions industrielles. Ils ne se concentrent que sur l'un ou l'autre de ces aspects. Or il a été souligné que l'environnement des solutés dans les solutions peut avoir un effet sur les séparations.

Chapitre 2

Description de la technologie membranaire

Chapitre 2

Description de la technologie membranaire

2.1. Introduction

Les procédés de séparation membranaire ont pris leur essor dans les années 70 en particulier grâce au développement des matériaux et des techniques de fabrication des membranes qui offrent une meilleure rentabilité dans tous les termes (consommation énergétique par apport à des techniques de séparation conventionnelles tel que la distillation, ..Etc., des conditions de fonctionnement tolérables, un traitement souhaitable, et qu'elles favorisent le développement dans toutes les branches de l'industrie [Bouranne (2008)]. Parmi eux, l'OI et NF sont utilisées en traitement de séparation des différentes MO et inorganiques qui elles permettent une séparation conforme aux normes actuellement en vigueur.

Ce chapitre s'attache à faire le point sur les différents procédés membranaires existants, en particulier les procédés d'OI et NF et leur utilisation dans la rétention des MO et MIO.

2.2. Généralités sur les membranes

2.2.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif des substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure 2.1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [Audinos et Isoard (1986)]:

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

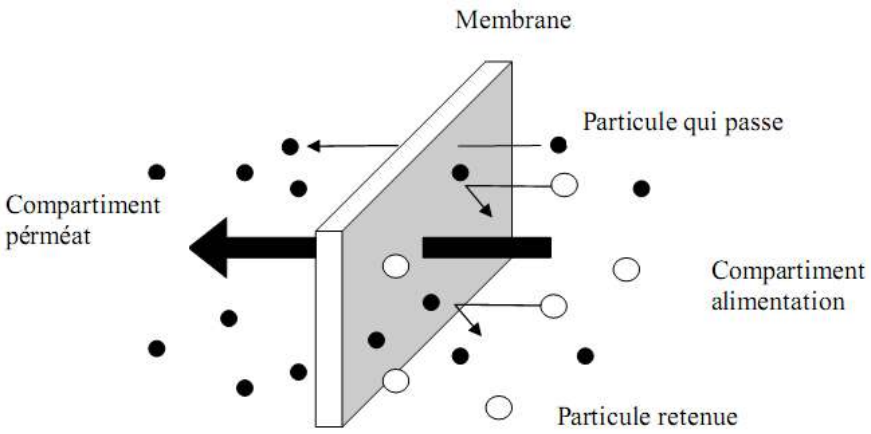


Figure 2.1. Membrane sélective [Malleviale et al. (1996)]

2.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure en :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes) ; on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
  - Les membranes préparées à partir du même matériau;
  - Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

→ **La peau** : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;

→ **La couche support** : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

2.2.3. Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes spirales (voir Figure 2.1);
- Membranes tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);

- Fibres creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm) [Danis (2003)].

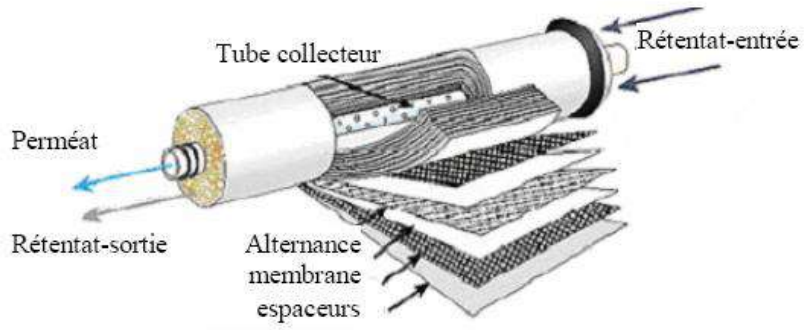


Figure 2.2. Module spirale [Danis (2003)].

2.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques [Aptel (1996)]. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique [Aptel et Buckley (1996)].

2.2.5. Classification d'après le mécanisme de séparation

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

- **Membranes poreuses** (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important mais où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en NF; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
  - Macropores – plus grands que 50 nm (MF, UF);
  - Mésopores – 2 à 50 nm (UF);

- Micropores – plus petits que 2 nm (NF).

- **Membranes denses** (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane [Aptel et Buckley (1996)];
- **Membranes échangeuses des ions**. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Il faut remarquer que toute la communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'OI sont des membranes poreuses [Aptel et Buckley (1996)].

La figure 2.3 montre schématiquement la correspondance entre les opérations de filtration par membrane, la taille des pores et les composés retenus.

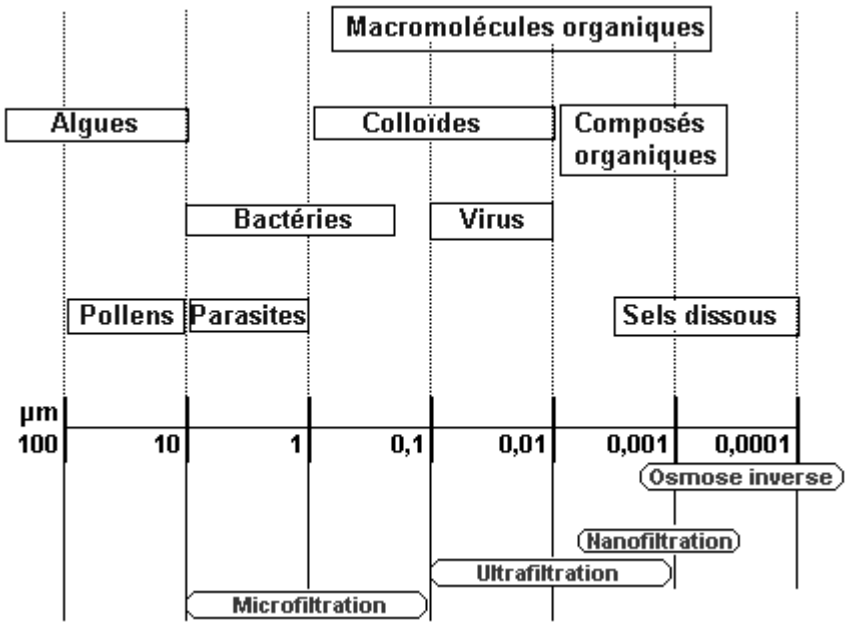


Figure 2.3. Gamme de rétention de différentes particules par les procédés membranes [Espinasse (2003)]

2.3. Principe d'osmose inverse

L'**osmose inverse(OI)** est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression [Fell (1995)]. Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure 2.4).

Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution.

Lorsque la pression appliquée *(P)* est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse c'est le phénomène d'OI. La **pression efficace** correspond donc à la pression de part et d'autre de la membrane (Pression transmembranaire, *Ptm*) diminuée de la différence de pression osmotique *(*$\Delta\Pi$*)* de part et d'autre de la membrane.

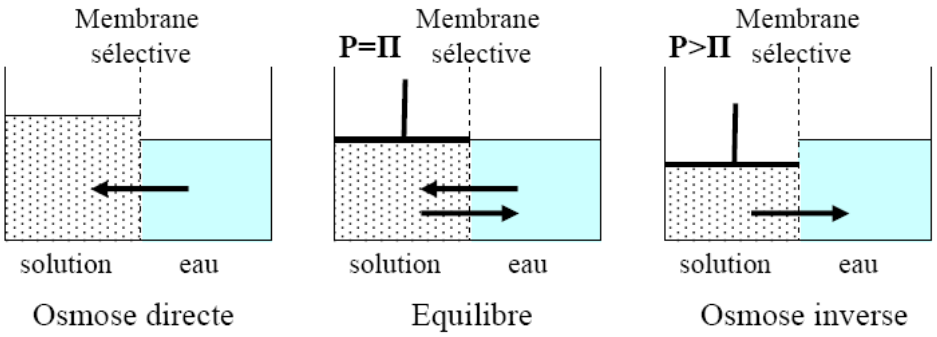


Figure 2.4. Principe des phénomènes d'osmose et d'OI [Fell (1995)].

Pour les solutions diluées, considérées comme thermodynamiquement idéales, la pression osmotique est calculée à partir de l'équation de Van't Hoff [Maurel (1998)] :

$$\Pi = CRT \tag{2.1}$$

Où

Π : pression osmotique de la solution, *Pa*

C : concentration de la solution, $mol.m^{-3}$

R : constante des gaz parfait, *8,31 J.mol*$^{-1}$*.K*$^{-1}$

T : température, *K*

Au cours du procédé, sous l'action de la pression transmembranaire, la solution à traiter, l'alimentation de concentration C_A et de volume V_A, se sépare en deux flux au niveau de la membrane de surface S_{mb} (Figure 2.5) : l'un, de concentration C_P, de débit Q_P, de volume V_P, passe à travers celle-ci et constitue **le perméat** ; l'autre, de concentration C_R, de débit Q_R, de volume V_R et de pression relative P_R est retenu et devient **le rétentat (concentrât)**.

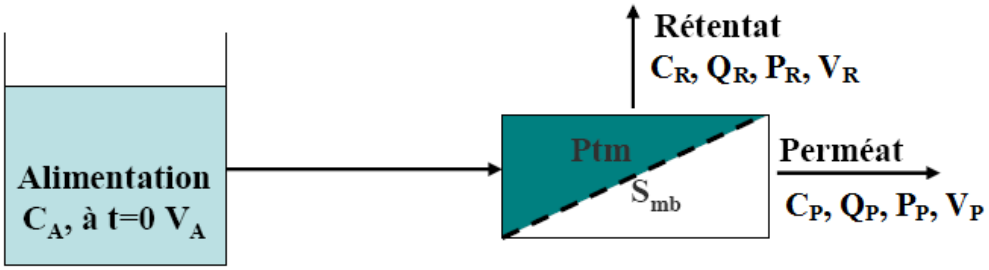


Figure 2.5. Schéma de principe d'une installation d'OI [Maurel (1998)].

2.4. Nanofiltration

Cette technique se situe entre l'OI et l'UF. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane.

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates…) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus [Maurel(1993)].

Ces membranes ont des seuils de coupure entre 300 et 1000 Da [Hong et Elimelech (1997)]. En plus de permettre un enlèvement des particules et des macromolécules comme en UF, les membranes de NF sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents *(Ca^{+2}, Mg^{+2}, Mn^{+2}, Fe^{+2})*. La NF permet aussi un enlèvement poussé des MO et donc une forte réduction de la concentration en carbone organique total.

2.5. Caractéristiques des membranes

Les performances du procédé sont évaluées par plusieurs paramètres :

2.5.1. Sélectivité d'une membrane

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 *Tr* ou par un facteur de sélectivité [Pontié et al. (2001)] :

$$Tr = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \tag{2.2}$$

Où : C_{SP} : concentration d'un soluté dans le perméat, kg/m^3

C_{SA} : concentration d'un soluté dans l'alimentation, kg/m^3

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure *(Sc)*. Le *Sc* d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane [Pontié et coll (2001)]. Donc plus le Sc d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes.

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 et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane [Anselme et Jacobs (1996)].

2.5.2. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité *(A)* d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. 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) :

$$A = \frac{J_P}{\Delta P_m} \tag{2.3}$$

Le flux de perméation est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation *(Q_P)* et la surface effective de la membrane *(S)* :

$$J_P = \frac{Q_P}{S} \tag{2.4}$$

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

$$A = \frac{Q_P}{S\Delta P_m} \tag{2.5}$$

2.5.3. Résistance d'une membrane

La résistance hydraulique *(R_m)* d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P_m}{Q_P} \tag{2.6}$$

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi . r_P^4} \tag{2.7}$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_P est le nombre de pores par unité de surface et r_P est le rayon des pores [Belfort (1994)].

2.6. Description du modèle de la rétention et leur limite

Les procédés membranaires sont utilisés pour accomplir une séparation : la concentration dans le perméat *(C_P)* est plus faible que dans l'alimentation *(C_A)* : c'est le concept de base (Figure 2.6).

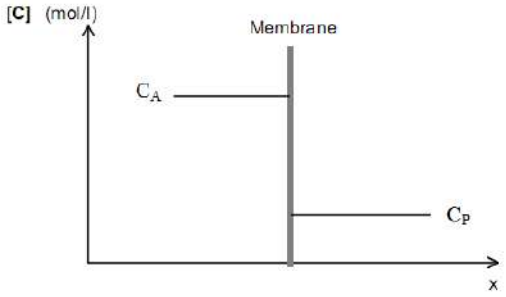


Figure 2.6. Séparation membranaire : concept de base [Jaccquet (1999)].

Les solutés retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane *(C_m)* sous l'effet du flux de convection normale à la membrane *(J_C)*. La concentration croît graduellement dans la zone interfaciale entre la membrane et la veine liquide : c'est la polarisation de concentration. Une telle croissance génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution, qui assure l'évacuation du flux de solutés en excès. À l'état stationnaire, le flux de soluté dans le sens solution-interface *(J_C)* est en équilibre avec le flux de soluté à travers la membrane *(J_P)* et le flux diffusionnel *(J_d)* dans le sens interface membranaire vers la solution (Figure 2.7) [Jaccquet (1999)].

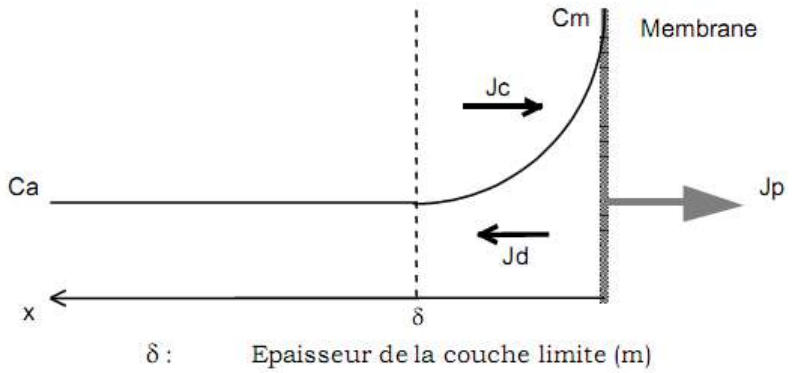


Figure 2.7 : Polarisation de concentration [Jaccquet (1999)].

L'équation s'écrit :

$$J_C = J_P + J_d \tag{2.8}$$

$$JC_x = JC_P - D.\frac{dCx}{dx} \tag{2.9}$$

$$\Leftrightarrow JC_P = JC_x + D.\frac{dC_x}{dx} \tag{2.10}$$

Où

D : coefficient de diffusion, $m^2.s^{-1}$

J : densité de flux de solvant, $m.s^{-1}$

C_P *:* concentration du perméat, $mol.m^{-3}$

C_x *:* concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance *x* par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite δ), $mol.m^{-3}$.

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

Pour $x=0$, $C_x=C_m$ et pour $x=\delta$, $C_x=C_a$, concentration au sein de la solution. En intégrant l'équation (2.10), on obtient la relation dite du "modèle du film" telle que :

$$ln\left(\frac{C_m - C_P}{C_A - C_P}\right) = \frac{J\delta}{D} \tag{2.11}$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_m - C_P}{C_A - C_P} = exp\left(\frac{J\delta}{D}\right) \tag{2.12}$$

On appelle *k* le coefficient de transfert massique (exprimé en $m.s^{-1}$), rapport du coefficient de diffusion *D* du soluté à l'épaisseur de la couche limite δ tel que :

$$k = \frac{D}{\delta} \tag{2.13}$$

On introduit la rétention intrinsèque, R_{int} exprimée par la relation suivante :

$$R_{int} = 1 - \frac{C_p}{C_m} \tag{2.14}$$

L'équation devient :

$$\frac{C_m}{C_A} = \frac{exp(\frac{J}{k})}{R_{int} + (1 - R_{int})exp(\frac{J}{k})}. \tag{2.15}$$

$\frac{C_m}{C_A}$ est appelé module de polarisation. Il augmente avec le flux *J*, avec l'augmentation de R_{int} et quand *k* décroît. Si le soluté est complètement retenu $R_{int}=1$. Le coefficient de transfert massique *k* dépend fortement de l'hydrodynamique du système [Jaccquet (1999)].

2.7. Influence des paramètres opératoires

2.7.1. Pression

La pression de fonctionnement *(Ptm)* doit avant tout être supérieure à la pression osmotique. Ainsi, la pression efficace *(Ptm-ΔΠ)* correspond à la pression qui conduit réellement à la production de perméat. Plus cette pression est élevée, plus le flux de perméat est important [Padilla et Tavani (1999), Galambos et al. (2004), Lin et Yang (2004)].

De même, le taux de rétention augmente lorsque la pression augmente [Sridhar et al. (2002)]. Sridhar et al. (2002) expliquent l'augmentation du taux de rétention de la manière suivante: lorsque la pression transmembranaire augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée et par conséquent le taux de rétention augmenté.

2.7.2. Température

L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité des solutions, et par conséquent une augmentation de la densité de flux de perméat [Bilstad (1995)], d'environ 3% par degré Celsius [Maurel (1998)]. Le taux de rétention diminue. En effet, la diffusivité de l'eau et des solutés augmente avec la température [Girard et Fukumoto (2000)].

Afin de prendre en compte la variation de la viscosité de l'eau, même si ce n'est pas le seul paramètre dépendant de la température, il est d'usage de ramener les densités de flux à une température de référence *(x)* [Allègre et al. (2004)] :

$$K_T = \frac{\mu_T}{\mu_{X^\circ C}} \tag{2.16}$$

$$J_{P-X^\circ C} = J_{P-T}.K_T \tag{2.17}$$

Où

k_T : facteur correctif à appliquer pour passer de $J_{P\text{-}T}$ à $J_{P\text{-}x^\circ C}$

μ_T, $\mu_{x^\circ C}$: viscosités dynamiques à *T*, la température de travail, et *x* la température de référence, en *Pa.s*.

$J_{P\text{-}T}$, $J_{P\text{-}x°C}$: densités de flux de perméat à *T*, la température de travail, et à *x* la température de référence, en $L.h^{-1}.m^{-2}$.

Par ailleurs, pour une pression donnée, le compactage de la membrane est d'autant plus important que la température est élevée [Maurel (1998)]. Il est donc important de vérifier que la membrane et le module aient une tenue suffisante à la température de fonctionnement choisie. En général, la température maximale conseillée est de l'ordre de 50°C.

2.7.3. Débit d'alimentation

L'augmentation du débit d'alimentation engendre une augmentation de la vitesse de circulation le long de la membrane. Plus elle est importante, plus les phénomènes de turbulence sont favorisés et plus la polarisation de concentration diminue [Cornelissen et al. (2001)]. La concentration aux abords de la membrane et le colmatage sont alors moins importants, et la diminution de densité de flux de perméat au cours du temps aussi.

2.7.4. Concentration en soluté

Lorsque la concentration de l'alimentation augmente, la densité de flux diminue [Bilstad (1995)]. Il y a deux raisons à cela. D'une part, l'augmentation de la concentration engendre une augmentation de la pression osmotique côté rétentat, provoquant une diminution de la pression efficace. Sans augmentation de pression transmembranaire pour la contrer, le flux diminue [Allègre et al. (2004)]. D'autre part, l'augmentation de concentration peut accentuer le colmatage par gélification ou précipitation des solutés [Al-Wazzan et al. (2003)]. Ce pendant, cette tendance n'est pas systématique [Galambos et al. (2004)].

Le taux de rétention aussi peut diminuer lorsque la concentration en soluté augmente [Sridhar et al. (2002)]. En effet, la diminution de la pression efficace et donc de la densité de flux de perméat engendre une augmentation de la concentration dans le perméat.

2.7.5. Effet du pH de la solution à filtrer

La charge des membranes dépendent du pH de la solution avec laquelle elles sont en contact [Childress et Desmukh (1998), Desmukh et Childress (2001), Schäfer et al. (2004), Bellona et Drewes (2005)]. Du fait de cette charge, il peut se créer des interactions électrostatiques entre la membrane et les solutés chargés, ionisés ou non, présents en solution.

Le positionnement de ceux-ci près de la surface modifie alors la charge apparente de la membrane.

Par ailleurs, si le pH n'a pas d'influence sur le taux de rétention des molécules non chargées [Kiso et al. (2001b), Agenson et al. (2003)], il joue un grand rôle sur celui des molécules ionisables puisqu'il gouverne leur ionisation. En effet, la charge des espèces acido-basiques faibles varie avec le pH. Le pKa des couples mis en jeu et le pH de travail donnent donc une première indication de leur rétention [Dickson et al. (1975)]. Le pH a donc une action concomitante sur la charge de la membrane et des solutés.

2.8. Applications des procédés l'OI et NF

Les différentes applications envisagées pour les procédés OI et NF sont résumées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1. Applications des procédés l'OI et NF

Application	Références
Industries diverses : ▪ Récupération des métaux ▪ Production de l'eau ▪ Traitement de surface ▪ Effluents industriels	[Nielsen (1995)], [Pontalier et al. (1995)],[Kimura et al. (2009)], [Comerton et al. (2008)].
Industrie agro-alimentaire : ▪ Filière œnologique ▪ Lactosérum ▪ Recyclage des protéines ▪ Effluents agro-alimentaire ▪ Industrie pharmaceutique et biotechnologique : Sérums, principes actifs, antibiotique.	[Alkhatim (1998)], [Yangali-Quintanilla (2010) et (2009)]
Eau potable, dessalement, saumure : Élimination nano-polluants organiques, élimination des particules, adoucissement, déminéralisation.	[Alkhatim (1998)], [Abbas et El Bastaki (2005)], [Abdel-Jawad et al. (2002)], [Marty(1999)].

Cette grande diversité d'application implique une grande diversité de molécules à séparer.

2.9. Diversité de molécules à séparer

Deux grandes familles de molécules sont potentiellement retenues lors du procédé d'OI et NF: les sels (ions inorganiques) et les molécules organiques (ionisées ou non) mais si le but premier du procédé est parfois de retenir les molécules de l'une ou l'autre de ces familles, l'ensemble des impuretés est en général retenu. La figure 2.8 représente la gamme de séparation des diverses types de membranes

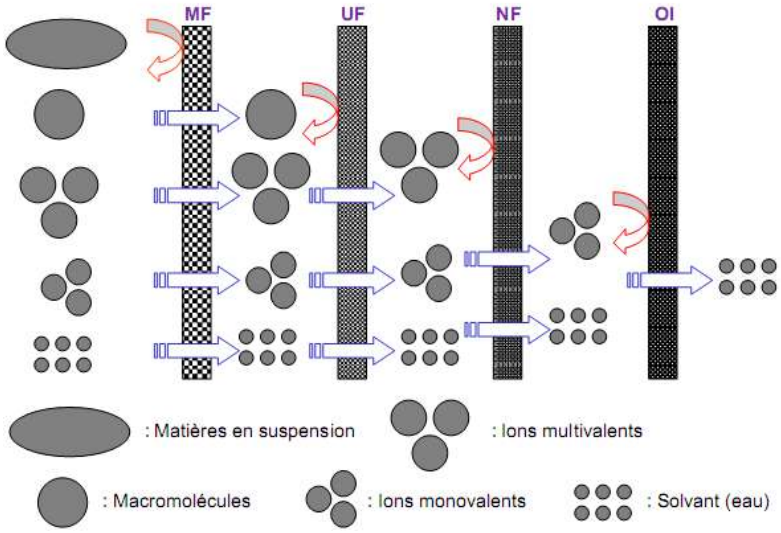


Figure 2.8.Gamme de séparation des membranes [Redondo (2001), Abdel-Jawad et al. (2002), Al-Wazzan et al. (2002), Jin (2010)].

2.10. Couplage avec d'autres procédés

Selon l'application envisagée, les procédés d'OI et NF ne sont pas toujours efficace employés seuls. Il fait de plus en plus partie intégrante de systèmes de procédés, en particulier pour les effluents complexes. Au lieu d'utiliser une seule opération unitaire dans des conditions drastiques permettant d'obtenir la qualité de perméat souhaitée, il est parfois plus intéressant de coupler plusieurs opérations fonctionnant dans des conditions optimales et permettant d'atteindre le même but de manière plus douce [Belkacema (2008)].

L'ajout systématique et indispensable d'un système sommaire de préfiltration n'est pas considéré comme un couplage. Cette préfiltration, sur filtre à cartouche ou à manche, permet d'éliminer les particules qui endommageraient les pompes et les membranes. De même, le prétraitement de l'effluent (ajustement du pH, ajout de séquestrant antitartre …) n'entre pas dans la catégorie « couplage ».

Cependant, pour éviter les problèmes de colmatage de la membrane, ce prétraitement doit parfois être approfondi. Une étape de coagulation/floculation/filtration peut être ajoutée en amont de l'OI et NF pour éliminer les particules et les colloïdes [Abdel-Jawad et al. (2002), Lin et Yang (2004)]. L'UF est également beaucoup employée [Clever et al. (2000), Koyuncu (2003)].

Dans d'autres cas, l'OI est considérée comme le post-traitement d'un autre procédé comme NF [Mavrov et Bélières (2000)] ou l'UF [Fabiani et al. (1996)]. Elle peut alors être conduite à des pressions moins élevées et avec moins de risque de colmatage [Kim et al. (2005)] pour retenir les ions monovalents et les petites MO.

Pour parfaire la déminéralisation de l'eau, en vue par exemple d'une utilisation en chaudière, un passage du perméat sur résines échangeuses d'ions peut être effectué en sortie du procédé d'OI [Clever et al. (2000)]. Lorsqu'il est riche en gaz dissous comme l'ammoniac [Noworyta et al. (2003)], le perméat peut être dégazé avec un contacteur à membrane.

Le rétentat aussi peut nécessiter un deuxième traitement. Par exemple, un rétentat riche en antibiotiques peut être concentré plus fortement par l'UF pour favoriser la cristallisation et la récupération du produit à haute valeur ajoutée [Li et al. (2004)].

Dans d'autres cas, sa concentration par évaporation et cristallisation [Borsani et al. (1996)], peut permettre de le rejeter en tant que déchet solide.

L'OI est parfois intégrée à d'importants systèmes de procédés. Par exemple, un enchaînement oxydation, filtration sur double média, adsorption sur charbon actif, UF, désinfection par des rayons ultraviolets (UV), et dégazage a été mis en place pour traiter un effluent d'usine pétrochimique [Wong (2000)]. Le perméat est utilisé comme eau de dilution pour les solutions de régénération des résines échangeuses d'ions. Un couplage réacteur à membrane/OI est effectué pour traiter les lixiviats de décharge [Cornelissen et al. (2001)]. Un couplage clarification/électrodialyse inversée (EDI)/UF/OI/désinfection par UV permet de recycler des eaux agricoles en irrigation [Gotor et al. (2001)].

2.11. Conditions de fonctionnement

Au niveau industriel, les modules employés sont majoritairement spiralés et présentent des surfaces membranaires allant de 7 à 3150 m^2. Le critère d'efficacité majoritairement étudié est la rétention des sels (*TDS, conductivité*) avec de très bons taux de rétention (98 à 99,6%).

La gamme de pression utilisée est très large, de 9 à 60 bars, car elle dépend énormément de la pression osmotique de l'alimentation. Du fait de la sensibilité des membranes à la chaleur, la gamme de température est-elle assez restreinte (15 à 35°C). Le pH est parfois ajusté de manière à obtenir de meilleures performances. Le taux de conversion est très variable, de 10 à 94% et dépend beaucoup de la composition de l'alimentation. Le débit d'alimentation, lui, dépend de l'application et de la surface membranaire mise en jeu. Les densités de flux de perméat ont des valeurs classiques, dépendant de la pression transmembranaire, comprises entre 13 et 27 $L.h^{-1}.m^2$.

Les composés organiques ne sont pas totalement retenus : par exemple, le taux de rétention de l'acide acétique n'excède pas 83% à 40 bars [Morin Couallier et al. (2006b)]. Les mécanismes de rétention des MO sont donc différents de ceux des sels, retenus à plus de 98% en OI [Sagne (2008)].

2.12. Avantage et inconvénients de procédés d'OI et NF

Les avantages et les inconvénients des procédés d'OI et NF sont regroupés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2. Avantage et inconvénients de procédés d'OI et NF [Christophe (2008), Aimar (2008), Aptel (2008), Audinos (2008)]

Avantages	Inconvénients
▪ Un taux de conversion élevé (supérieur à 55%). ▪ Une consommation spécifique d'énergie basse (3 à 5 Kwh/m^3). ▪ Un coût d'investissement relativement bas. ▪ Une durée de mise en œuvre réduite. ▪ Opération à température ambiante ce qui évite la dégradation de molécules fragiles dans le domaine agro-alimentaire. ▪ Pas d'intervention de réactifs chimiques comme des agents d'extraction qui sont des sources de pollution.	▪ Sensibilité à la variation de la qualité d'eau brute et surtout aux pollutions. ▪ Nécessité d'un personnel qualifié. ▪ Exploitation relativement difficile surtout au niveau du prétraitement. ▪ Un coût de maintenance élevé dû aux frais de renouvellement des membranes d'une durée de vie ne dépassant pas 7 ans à présent. ▪ Baisse de la perméabilité et modification de la sélectivité en cas de colmatage des membranes.

2.13. Conclusion

La littérature fait part de différentes échelles d'études. Elles apparaissent que les applications des membranes d'OI et NF pouvant traiter efficacement des différentes MO et MOI ainsi elles vont continuer à croître à un rythme soutenu dans tous les secteurs évoqués dans ce dossier malgré le problème de colmatage.

Chapitre 3

Modélisation de la performance de procédés d'OI et NF par les réseaux neurones artificiels

Chapitre 3

Modélisation de la performance de procédés d'OI et NF par les réseaux neurones artificiels

3.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous serons formalisées les définitions traditionnelles de l'apprentissage par le RNA, la modélisation et la prédiction qui a été présenté les grands types de réseaux de neurones, leurs applications et éventuellement les algorithmes d'apprentissage. Cette partie peut donc être utilisée simplement via l'index au fur et à mesure des besoins pour ceux qui connaissent déjà le RNA.

3.2. Historique

Les premières recherches remontent à la fin du 19^{eme} et au début du 20^{eme} siècle. Ils consistent en divers travaux en physique, en psychologie et en neurophysiologie par des scientifiques tels qu'Hermann Von Helmholtz, Ernst Mach et Ivan Pavlov. À cette époque, il s'agissait de théories plutôt générales sans modèle mathématique précis d'un neurone. On s'entend pour dire que la naissance du domaine des réseaux de neurones artificiels remonte aux années 1940 avec les travaux de Warren Mc Culloch et Walter Pitts [Libotean **(**1996)].

Début

- **1943 :** W.McCulloch et W.Pitts laissent leurs noms à une modélisation du neurone biologique (un neurone au comportement binaire). Ceux sont les premiers à montrer que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes (tout au moins au niveau théorique).
- **1949:** D.Hebb, physiologiste américain, a proposé une théorie fondamentale pour l'apprentissage. La règle qu'il propose connue sous le nom de règle de Hebb, est presque partout présente dans les modèles actuels, même les plus sophistiqués [Kamp et Hasler (1990)].

Premiers succès

- **1954 :** F.Rosenblatt développe le modèle du perceptron. Il construit le premier neuro-ordinateur basé sur ce modèle et l'applique au domaine de la reconnaissance de formes.
- **1960 :** B.Windrow, un automaticien, développe le modèle Adaline (Adaptative Linear Element). Dans sa structure, le modèle ressemble au perceptron, cependant la loi d'apprentissage est différente. Celle-ci est à l'origine de l'algorithme de rétropropagation du gradient très utilisé aujourd'hui avec les perceptrons multicouches.
- **1969 :** M.Minsky et S.Papert publient un ouvrage qui met en exergue les limitations théoriques du perceptron. Limitations alors connues, notamment concernant l'impossibilité de traiter par ce modèle des problèmes non linéaires. Ils étendent implicitement ces limitations à tous les modèles de réseaux de neurones artificiels. Leur objectif est atteint, il y a abandon financier des recherches dans le domaine (surtout aux USA), d'autant plus qu'on ne disposait pas à l'époque d'ordinateurs suffisamment puissants pour effectuer des calculs complexes [Blayo et Verleysen (1996)].

Ombre

- **1967-1982 :** Toutes les recherches ne sont, bien sûr, pas interrompues.Elles se poursuivent, mais déguisées, sous le couvert de divers domaines comme : le traitement adaptatif du signal, la reconnaissance de formes, la modélisation en neurobiologie, etc. De grands noms travaillent durant cette période telle que S.Grossberg, T.Kohonen, J.Anderson…etc[Blayo et Verleysen (1996)].

Renouveau

- **1982 :** JJ.Hopfield est un physicien reconnu à qui l'on doit le renouveau d'intérêt pour les réseaux de neurones. À cela plusieurs raisons :

Au travers d'un article court, clair et bien écrit, il présente une théorie du fonctionnement et des possibilités des réseaux de neurones. Il faut remarquer la présentation non-conformiste de son article. Alors que les auteurs s'acharnent jusqu'alors à proposer une structure et une loi d'apprentissage, puis à étudier les propriétés émergentes ; J.J.Hopfield fixe préalablement le comportement à atteindre pour son modèle et construit à partir de là, la structure et la loi

d'apprentissage correspondant au résultat espéré. Ce modèle est aujourd'hui encore très utilisé pour des problèmes d'optimisation [Blayo et Verleysen (1996)].

D'autre part, entre les mains de ce physicien distingué, la théorie des réseaux de neurones devient respectable. Elle n'est plus réservée exclusivement à un certain nombre de psychologues et neurobiologistes dépassés.

Enfin, une petite phrase, placée en commentaire dans son article initial, met en avant l'isomorphisme de son modèle avec le modèle d'Ising (magnétisme). Cette idée va drainer un flot de physiciens vers les réseaux de neurones artificiels.

Notons qu'à cette date, l'intelligence artificielle est l'objet d'une certaine déception, elle n'a pas répondu à toutes les attentes et s'est même heurtée à de sérieuses limitations. Malgré que les limitations du perceptron mises en avant par M.Minsky ne soient pas levées par le modèle de Hopfield, les recherches sont relancées [Blayo et Verleysen (1996)].

Levée des limitations

- **1983 :** La machine de Boltzman est le premier modèle connu capable de traiter de manière satisfaisante les limitations recensées dans le cas du perceptron. Mais l'utilisation pratique s'avère difficile car la convergence de l'algorithme est extrêmement longue (les temps de calcul sont considérables).
- **1985 :** La rétropropagation du gradient apparaît. C'est un algorithme d'apprentissage adapté aux réseaux de neurones multicouches (aussi appelés perceptrons multicouches). Sa découverte a été réalisée par trois groupes de chercheurs indépendants. Dès cette découverte, nous avons eu la possibilité de réaliser une fonction non linéaire d'entrée/sortie sur un réseau en décomposant cette fonction en une suite d'étapes linéairement séparables.

Une révolution survient alors dans le domaine des réseaux de neurones artificiels : une nouvelle génération de réseaux de neurones, capables de traiter avec succès des phénomènes non-linéaires : le perceptron multicouche ne possède pas les défauts mis en évidence par Marvin Minsky. Proposé pour la première fois par Werbos, le **Perceptron Multi-Couche** apparait en 1986 introduit par Rumelhart, et, simultanément, sous une appellation voisine, chez Yann le Cun. Ces systèmes reposent sur la rétropropagation du gradient de l'erreur dans des systèmes à plusieurs couches, chacune de type Adaline de Bernard Widrow, proche du perceptron de Rumelhart [Blayo et Verleysen (1996)].

Les réseaux de neurones ont par la suite connu un essor considérable, et ont fait partie des premiers systèmes à bénéficier de l'éclairage de la théorie de la régularisation statistique introduite par Vladimir Vapnik en Union soviétique et popularisée en occident depuis la chute du mur. Cette théorie, l'une des plus importantes du domaine des statistiques, permet d'anticiper, d'étudier et de réguler les phénomènes liés au sur-apprentissage. On peut ainsi réguler un système d'apprentissage pour qu'il arbitre au mieux entre une modélisation pauvre (exemple : la moyenne) et une modélisation trop riche qui serait optimisée de façon illusoire sur un nombre d'exemples trop petit, et serait inopérant sur des exemples non encore appris, même proches des exemples appris. Le sur-apprentissage est une difficulté à laquelle doivent faire face tous les systèmes d'apprentissage par l'exemple, que ceux-ci utilisent des méthodes d'optimisation directe (ex. régression linéaire), itératives (ex. descente de gradient), ou itératives semi-directes (gradient conjugué, espérance-maximisation...) et que ceux-ci soient appliqués aux modèles statistiques classiques, aux modèles de Markov cachés ou aux réseaux de neurones formels .

Depuis ce temps, le domaine des réseaux de neurones artificiels bouillonne constamment de nouvelles théories, de nouvelles structures et de nouveaux algorithmes, qui trouvent leurs applications dans divers domaines que nous citerons ultérieurement. Cependant, les réseaux multicouches et la rétropropagation du gradient reste le modèle le plus étudié et le plus productif au niveau des applications. Nous lui avons consacré la plus grande partie de ce chapitre [Blayo et Verleysen (1996)].

3.3. Neurone biologique au neurone formel

Haykin (1994) en propose la définition suivante :

‘‘Un réseau de neurones est un processus distribué de manière massivement parallèle, qui a une propension naturelle à mémoriser des connaissances de façon expérimentale et de les rendre disponibles pour utilisation. Il ressemble au cerveau en deux points:

1. la connaissance est acquise à travers d'un processus d'apprentissage;
2. les poids des connections entre les neurones sont utilisés pour mémoriser la connaissance ‘‘.

C'est sur cette base de définition que repose l'élaboration des réseaux de neurones artificiels**.**

Le neurone biologique est composé de quatre parties distinctes (Figure 3.1) :

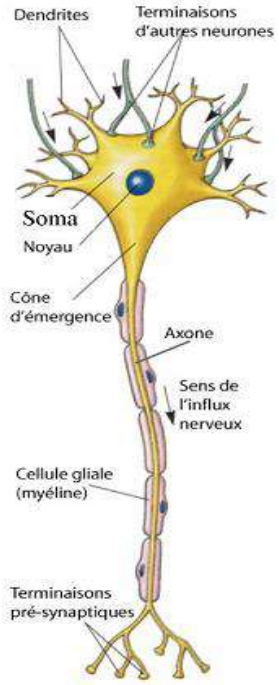


Figure 3.1. Schéma d'un neurone biologique [Mouraud (2009)].

- **le corps cellulaire**, qui contient le noyau de la cellule nerveuse; c'est en cet endroit que prend naissance l'influx nerveux, qui représente l'état d'activité du neurone;
- **les dendrites**, ramifications tubulaires courtes formant une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire; ce sont les entrées principales du neurone, qui captent l'information venant d'autres neurones;
- **l'axone**, longue fibre nerveuse qui se ramifie à son extrémité; c'est la sortie du neurone et le support de l'information vers les autres neurones;
- **la synapse**, qui communique l'information, en la pondérant par un poids synaptique, à un autre neurone; elle est essentielle dans le fonctionnement du système nerveux.

Chaque neurone réalise une opération très simple, qui est en fait une somme pondérée de ses entrées. Le résultat est comparé à un seuil et le neurone devient excité si ce seuil est dépassé. L'information contenue dans le cerveau est représentée par les poids donnés aux entrées de chaque neurone. Du fait du grand nombre de neurones et de leurs interconnections, ce système possède une propriété de tolérance aux fautes. Ainsi, la défectuosité d'un élément mémoire (neurone) n'entraînera aucune perte réelle d'information, mais seulement une faible dégradation en qualité de toute l'information contenue dans le système. C'est pourquoi nous pouvons reconnaître le visage d'une personne, même si celle-ci a vieilli, par exemple.

La première étude systématique du neurone artificiel est due au neuropsychiatre W. S. Mc Culloch et W. Pitts [Lippmann (1987)] qui, s'inspirant de leurs travaux sur les neurones biologiques, proposèrent en 1943, le modèle suivant (Figure 3.7):

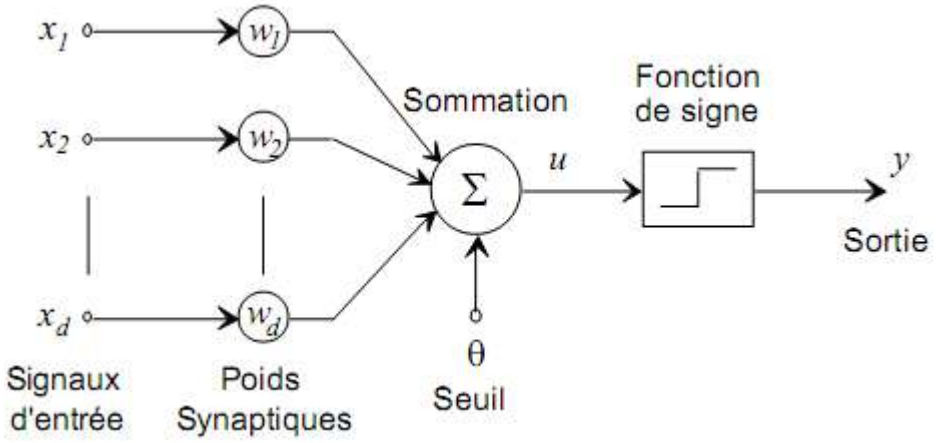


Figure 3.2. Modèle de neurone formel [Lippmann (1987)].

La figure 3.3 résume la correspondance entre le neurone artificiel et le neurone biologique. On remarque dans cette description schématique, que chaque composant ou constituant du neurone artificiel trouve son inspiration biologique.

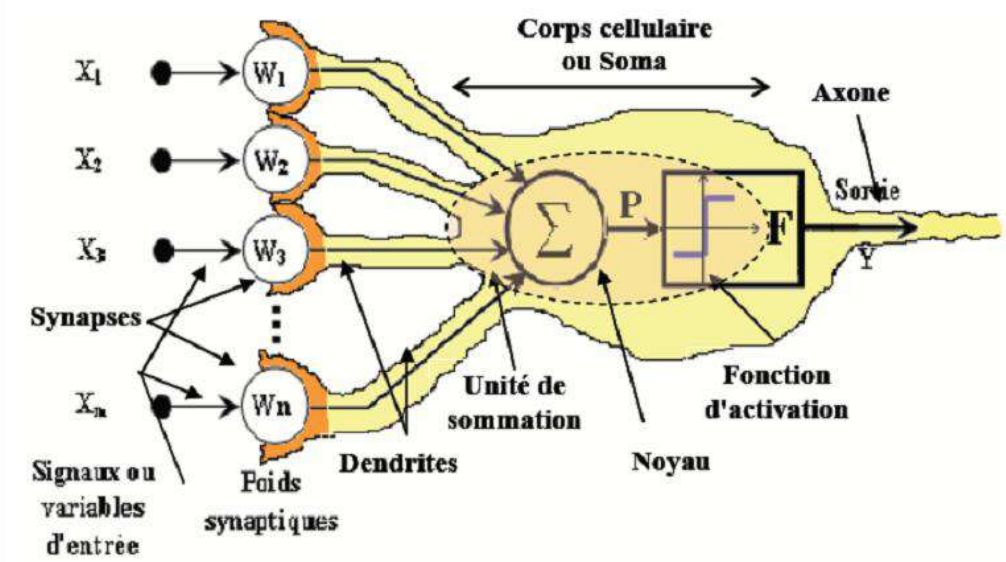


Figure 3.3. Schéma de comparaison entre un neurone biologique et un neurone artificiel [Bouzidi (2006)].

3.4. Propriétés de réseaux de neurones

Un réseau de neurones se compose de neurones qui sont interconnectés de façon à ce que la sortie d'un neurone puisse être l'entrée d'un ou plusieurs autres neurones. Ensuite il y a des entrées de l'extérieur et des sorties vers l'extérieur.

Rumelhart et al. (1998), donnent huit composants principaux d'un réseau de neurones*:*

- Un ensemble de neurones
- Un état d'activation pour chaque neurone
- Une fonction de sortie pour chaque neurone *f(n)*.
- Un modèle de connectivité entre les neurones (chaque neurone est connecté à tous les autres, par exemple)
- Une règle de propagation pour propager les valeurs d'entrée à travers le réseau vers les sorties.
- Une règle d'activation pour combiner les entrées d'un neurone.
- Une règle d'apprentissage.
- Un environnement d'opération (le système d'exploitation, par exemple).

Le comportement d'un réseau et les possibilités d'application dépendent complètement de ces huit facteurs et le changement d'un seul d'entre eux peut changer le comportement du réseau complètement.

Les réseaux de neurones sont souvent appelés des "boîtes noires" car la fonction mathématique qui est représentée devient vite trop complexe pour l'analyser et la comprendre directement. Cela est notamment le cas si le réseau développe des représentations distribuées, c'est à dire que plusieurs neurones sont plus ou moins actifs et contribuent à une décision. Une autre possibilité est d'avoir des représentations localisées, ce qui permet d'identifier le rôle de chaque neurone plus facilement. Les réseaux de neurones ont quand même une tendance à produire des représentations distribuées, [Rumelhart (1988)].

3.4.1. Réseaux de neurones artificiels PMC

Il y a de nombreuses applications de RNA dans l'analyse de données, l'identification de modèle et la commande [Jack et Nandi (2002), Benahmed (2002)]. Parmi différents types de RNA, le perceptron multicouches (noté **MLP : M**ulti **L**ayer **P**erceptron en anglais) sont tout à fait populaires et utilisés pour le travail actuel (Les réseaux *feedforward)*.Ici une brève introduction à PMC la perfection (voir la figure 3.4).

Un réseau PMC se compose d'une couche d'entrée de neurones de source, une ou plusieurs couches cachées et d'une couche de sortie. Le nombre des neurones dans la couche d'entrée et de sortie dépend du nombre de variables d'entrée et de nombre des classes désirées respectivement. Le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chaque couche cachée affectent les possibilités de généralisation du réseau.

Pour un plus petit nombre de couches cachées et de neurones, l'exécution peut ne pas être proportionnée. Considérant qu'avec trop de neurones cachés peuvent avoir le risque de surajustement de précision des données. Il y a de diverses méthodes, heuristiques et systématiques, pour choisir le nombre de couches cachées et de neurone [Jack et Nandi (2000)].

La Figure 3.4 montre une architecture typique de PMC se composant de trois couches ; de *M*, *N* et *O* pour l'entrée, cachée et la couche de sortie, respectivement. Le vecteur d'entrée $X= [x_1 x_2 .. x_N]^T$ est transformé à un vecteur intermédiaire des variables cachées U par utilisation de fonction d'activation f_j : la sortie u_j du $j^{ème}$ neurones de la couche cachée est obtenue comme suit :

$$u_j = f_1\left[\sum_{i=1}^{n} w_{i,j}^1 x_i + b_j^1\right] \tag{3.1}$$

Où b^1_j et $w^1_{i,j}$ représentent respectivement le biais et le poids entre le $j^{ème}$ neurone de la couche cachée et le $i^{ème}$ neurone de la couche d'entrée. L'indice supérieur 1 représente le raccordement (premier) entre les neurones des couches entrée/cachée. Le vecteur de sortie désirée $y = [y_1 y_2 .. y_O.]^T$ du réseau est obtenu à partir du vecteur des variables intermédiaires U par une fonction d'activation f_2 de la couche de sortie. Par exemple, la sortie du neurone k peut être exprimée comme suit :

$$y_k = f_2\left[\sum_{l=1}^{n} w_{i,k}^2 u_l + b_k^2\right] \tag{3.2}$$

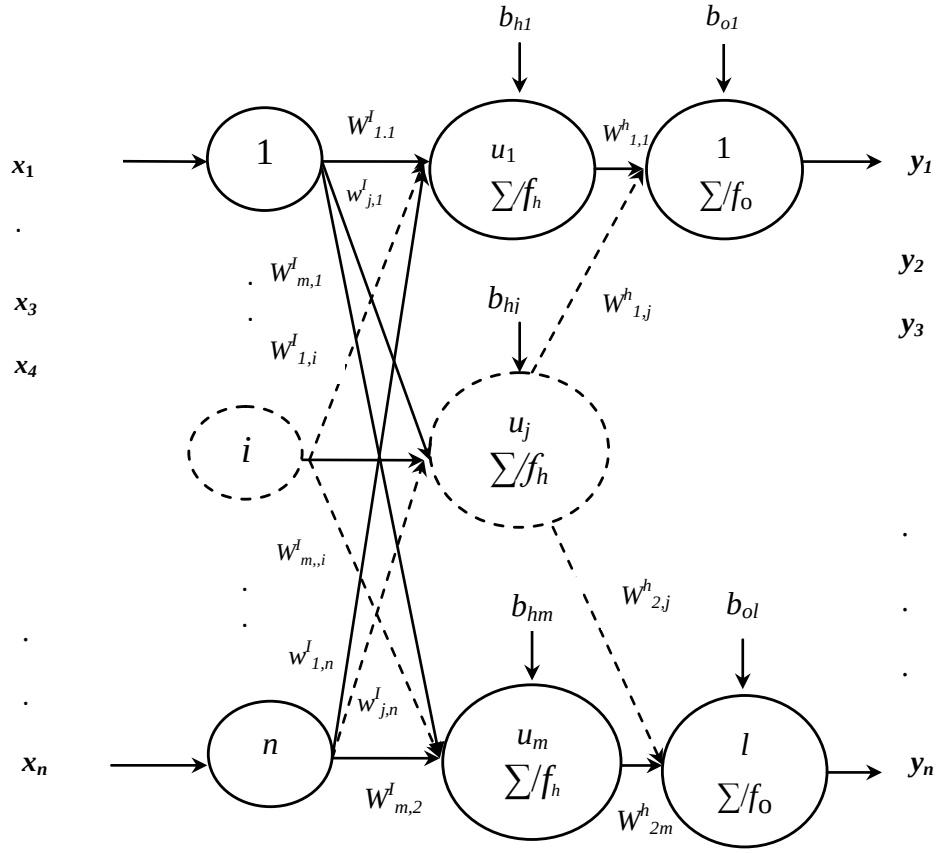


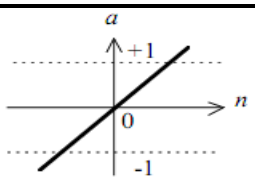
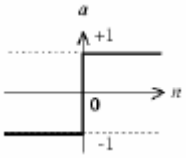
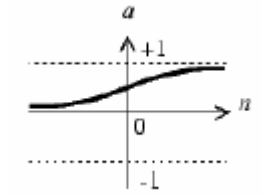
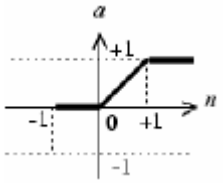
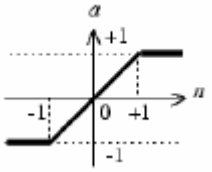
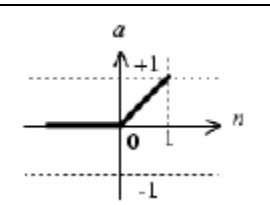
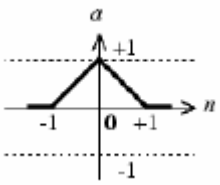
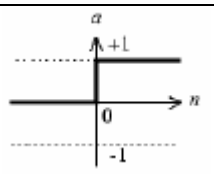
Figure 3.4. Perceptron multicouche, PMC [Jack et Nandi (2002), Benahmed (2002)]

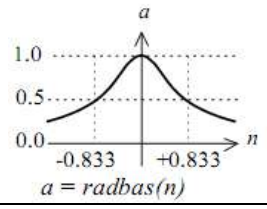
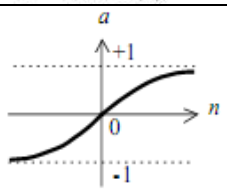
Où l'indice supérieur 2 dénote le raccordement (secondaire) entre les neurones des couches cachée/sortie. Il y a plusieurs formes des fonctions d'activation f_1 et, f_2 tels que la fonction sigmoïde, la tangente hyperbolique et la fonction linéaire, données par les équations montré dans le tableau 3.1, respectivement.

3.4.2. Fonctions d'activation

La fonction d'activation calcule la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avals. La fonction d'activation non linéaire, continue, et complètement dérivable sert aussi à introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone. Cette entrée, normalement appelée biais, sert pour déplacer le pas de la fonction d'activation sur l'axe *n*. Plusieurs fonctions existent, bornée entre « -1 » et « +1 », dont son expression est résumé dans le tableau 3.1 [Hagan et al. (1996)].

Tableau 3.1. Fonctions de transfert usuelles, $a=f(n)$ [Demuth et al. (2010)]

Nom de la fonction	**Relation entrée / sortie**	**Graphe de la fonction**	**Fonction MATLAB® correspondante**
Linéaire	$a = n$		*purelin*
Seuil symétrique	$a = -1$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		*hardlims*
Logistique (Sigmoïde logarithmique)	$a = \frac{1}{1+e^{-n}}$		*logsig*
Linéaire saturée	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $0 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		*satlin*
Linéaire saturée symétrique	$a = -1$ si $n < -1$ $a = n$ si $-1 \leq n \leq 1$ $a = 1$ si $n > 1$		*satlins*
Linéaire positive	$a = 0$ si $n < 0$ $a = n$ si $n \geq 0$		*poslin*
Triangulaire de base	$a = 1 - \lvert n \rvert, -1 \leq n \leq +1$ $a = 0, autrement$		*tribas*
Seuil	$a = 0$ si $n < 0$ $a = 1$ si $n \geq 0$		*hardlim*

Radiales de base	$radbas(n)=e^{-n^2}$		*Radbas*
Tangentes hyperbolique sigmoïdes	$a=tansig(n)=\frac{2}{1+e^{-2n}}-1$		*tansig*

3.4.3. Schéma d'interconnexion des unités des réseaux de neurones

- Il y deux types d'architecture: sans boucles de rétroaction et souvent organisé en couches *feedforward* qui a été utilisé dans notre travail, ou incluant des boucles de rétroaction récurrent *(feedback)*.
- Comme il y trois types d'unités: les entrées, activées par un signal d'entrée, les sorties, donnant la "réponse" du réseau au signal d'entrée, et les unités cachées sans connexion avec "l'extérieur".

Des principaux types de RNA sont donnés dans ce qui suit:

3.4.3.1. Réseaux feedforward

Parmi les réseaux de neurones de type *feedforward* qui possèdent la propriété d'approximateurs universel de fonction, on trouve les PMC et les PS.

- **Perceptron monocouche (simple) ''PS''**

C'est historiquement le premier RNA, c'est un réseau simple puisqu'il ne se compose que d'une couche d'entrée et d'une couche de sortie (voir figure 3.5).

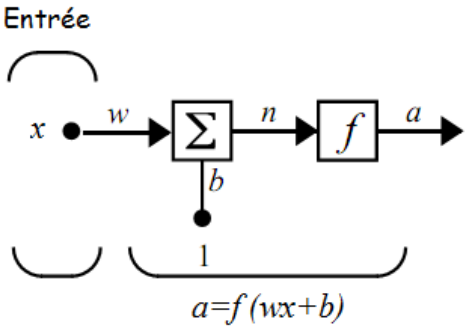


Figure 3.5. Schéma d'un neurone de perceptron monocouche [Demuth et al. (2010)]

- **Réseaux à fonction radiale**

Ce sont les réseaux que l'on nomme aussi RBF ("Radial Basic Functions"). L'architecture est la même que pour les PMC cependant, les fonctions de base utilisées ici sont généralement des fonctions Gaussiennes. Les RBF seront donc employés dans les mêmes types de problèmes que les PMC (voir figure 3.6).

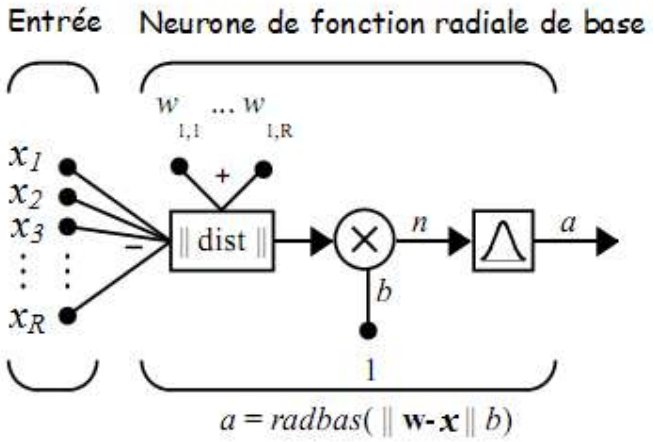


Figure 3.6. Schéma d'un neurone de fonction radiale de base [Demuth et al. (2010)]

3.4.3.2. Réseaux feedback

- **Cartes auto-organisatrices de Kohonen**

Ces réseaux ont été introduits pour la première fois par T. Kohonen en 1981. Il s'agit de réseaux non supervisés avec un apprentissage compétitif qui permettent de modéliser l'espace des entrées avec des prototypes et construire une carte à une ou deux dimensions afin de structurer cet espace. En effet, une carte auto-organisatrice, comme son nom l'indique, s'organise par rapport aux stimuli présentés en respectant les contraintes topologiques de l'espace d'entrée. Il y a mise en correspondance de l'espace d'entrée avec l'espace du réseau. Les zones voisines de l'espace d'entrée sont voisines sur la carte auto-organisatrice [Demuth et al. (2010)].

- **Mémoires associatives de Hopfield**

Les mémoires associatives sont des réseaux récurrents et entièrement connectés. Elles ont été proposées par plusieurs auteurs dès 1977 dont J.J.Hopfield. Dans ce type de réseau, chaque neurone est connecté à chaque autre neurone et il n'y a aucune différenciation entre les neurones d'entrée et de sortie.

Dans mémoire associative, le terme "mémoire" fait référence à la fonction de stockage de l'information et le terme "associative" au mode d'adressage où les motifs mémorisés ne sont pas retrouvés grâce à une adresse, mais directement par le contenu. Ainsi, elles sont capables de trouver un objet stocké en fonction de représentations partielles ou bruitées. L'expression "mémoire adressable par son contenu" (content adressable memory) est aussi employée (voir figure 3.7) [Coulibaly (1997)].

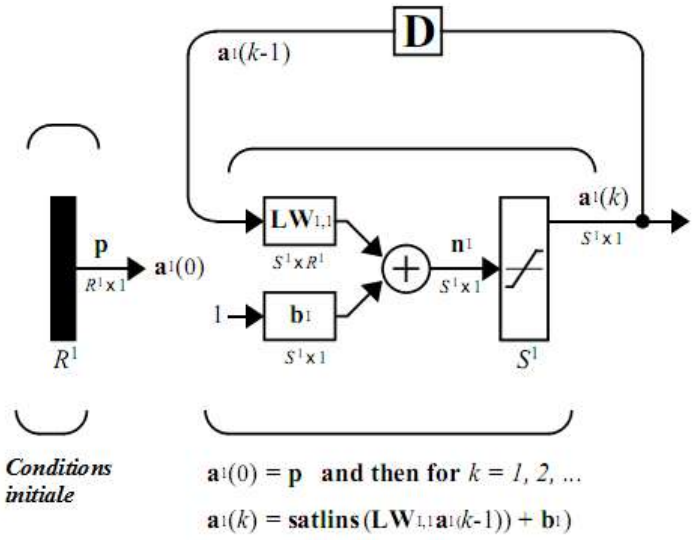


Figure 3.7. Schéma de l'implantation MATLAB® du réseau de neurones de Hopfield [Demuth et al. (2010)]

Dans le tableau récapitulatif suivant, nous allons présenter les différents réseaux et leurs domaines d'application :

Tableau 3.2. Principaux réseaux et leurs domaines d'application [Jain (1996)].

	Types de réseaux	Domaines d'application
feedforward	PS	Classification linéaire.
	PMC	▪ Classification non linéaire. ▪ Approximation de fonction. ▪ Contrôle. ▪ Reconnaissance de formes et de paroles.
	RBF	▪ Classification non linéaire. ▪ Approximation de fonction. ▪ Contrôle. ▪ Reconnaissance de formes et de paroles.
feedback	Cartes auto-organisatrices	▪ Projection non linéaire des données. ▪ Compression des données.
	Mémoires associatives	▪ Problèmes d'optimisation. ▪ Reconnaissance de formes et de paroles.

3.4.4. Apprentissage des réseaux de neurones

La large majorité des réseaux de neurones possède un algorithme « d'entraînement » qui consiste à modifier les poids synaptiques en fonction d'un jeu de données présentées en entrée du réseau. Le but de cet entraînement est de permettre au réseau de neurones « d'apprendre » à partir des exemples. Si l'entraînement est correctement réalisé, le réseau est capable de fournir des réponses en sortie très proches des valeurs d'origines du jeu de données d'entraînement.

Mais tout l'intérêt des réseaux de neurones réside dans leur capacité à **généraliser** à partir du jeu de test. On peut donc utiliser un réseau de neurones pour réaliser une mémoire ; on parle alors de **mémoire neuronale** [Blayo et Verlesen (1996), Gosselin (1996)].

Plusieurs algorithmes d'apprentissage ont été définis, ces derniers sont résumés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3. Résumé des caractéristiques des algorithmes d'apprentissage de rétro-propagation implantés dans MATLAB® [Demuth et Beale (2000)].

Algorithme	Caractéristiques
Descente du gradient	
Descente du gradient simple **(*traingd*)**	Descente du gradient de base. Réponse lente; peut être utilisée pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec moment **(*traingdm*)**	Descente du gradient avec moment. Le moment permet à un réseau de répondre non seulement au gradient local, mais aussi aux tendances récentes dans la surface d'erreur. Sans moment un réseau peut être coincé dans un minimum local peu profond. Plus rapide que ***traingd***, peut être utilisée que pour apprentissage en mode séquentiel
Descente du gradient avec taux d'apprentissage variable **(*traingda*)**	Taux d'apprentissage variable. Plus rapide que ***traingd***, mais ne peut être utilisée que pour apprentissage en mode batch. Utilise des règles heuristiques pour la variation du taux d'apprentissage
Descente du gradient avec moment et taux d'apprentissage variable **(*traingdx*)**	Descente du gradient avec inertie (momentum) et taux d'apprentissage variable
Descente des gradients conjugués	
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Fletcher-Reeves ***(traincgf)***	Il possède la plus petite mémoire de stockage parmi les algorithmes de gradient conjugués.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de mise à jour de Polak-Ribiére ***(traincgp)***	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que ***traincgf***. Convergence plus rapide sur quelques problèmes.
Descente des gradients conjugués avec la méthode de reprises Powell-Beale ***(traincgb)***	Nécessite une mémoire de stockage légèrement plus grande que ***traincgp***. Convergence Généralement plus rapide.
Scaled conjugate gradient ***(trainscg)***	Le seul algorithme de gradients conjugués qui n'exige aucune recherche de ligne. Très bon algorithme d'apprentissage en général.
Quasi-Newton	
BFGS quasi-Newton ***(trainbfg)***	Il exige le stockage d'une approximation de la matrice Hessiènne et nécessite plus de calcul à chaque itération que les algorithmes de gradients conjugués, mais possède habituellement une convergence plus rapide.
Sécante à un pas ***(trainoss)***	Cet algorithme exige moins de stockage et calcul par époque que l'algorithme BFGS. On peut considérer cela un compromis entre des algorithmes de quasi-Newton complets et des algorithmes de gradients conjugués.
Levenberg-Marquardt	
Levenberg-Marquardt ***(trainlm)***	C'est l'algorithme d'apprentissage le plus rapide pour les réseaux de taille modérée. Il a la caractéristique de réduction de mémoire pour l'utilisation quand l'échantillon d'apprentissage est grand.
Régularisation	
Régularisation Bayésienne ***(trainbr)***	Mise à jour des poids et des biais selon l'optimisation de Levenberg-Marquardt. Il réduit au minimum une combinaison d'erreurs quadratiques et des poids et détermine ensuite la combinaison correcte afin de produire un réseau avec une capacité de généralisation meilleure. Ce processus est appelé la régularisation Bayésienne. Il réduit la difficulté de déterminer l'architecture de réseau optimum.

3.4.5. Nombre de neurones cachés

L'écart entre l'approximation réalisée par un réseau de neurones et la fonction à approcher est inversement proportionnel au nombre de neurones cachés ; malheureusement, ce résultat n'est pas constructif, dans le sens qu'il ne peut que donner des estimations, ou des bornes

larges du nombre de neurones cachés nécessaires. Il n'existe pas à l'heure actuelle, de résultat théorique permettant de prévoir le nombre de neurones cachés nécessaires pour obtenir une performance spécifiée du modèle, compte tenu des données disponibles. Il faut donc nécessairement mettre en œuvre une procédure itérative, selon laquelle le nombre de neurones est déterminé suivant le succès de l'apprentissage [Dreyfus et al. (2002)].

3.4.6. Normalisation des données

La normalisation devient dans la plus part des cas, une exigence pour les matrices des données, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïdes dans les modélisations statiques, en plus la normalisation accélère la convergence du réseau pendant l'apprentissage et augmente son efficacité de généralisation [Dreyfus et al. (2002)].

Ils ont testé trois techniques de prétraitement de la base de données :

- Méthode des minimales et des maximales [Hagan et al. (1996), Matlab Mathematics (2009)]
- Méthode de la moyenne et de la déviation standard
- Méthode d'analyse des composés principaux [Briqueu et al. (2002), Lacassie et al. (2004)].

3.4.7. Étude statistique dans l'application de RNA sur la modélisation de la performance de procédés d'OI et NF lors de la séparation des MO et MIO

Bien que la stratégie de sélection d'un modèle neuronal reste encore un sujet de débat, en raison peut être que le développement d'un modèle neuronal relève plus de l'art que de la science, il est clair que l'application réussie des RNA pour la modélisation des procédés de séparation par les membranes d'OI et NF est fortement affectée par quatre facteurs majeurs :

- Type de réseau ;
- Structure de réseau (nombre de couches cachées, nombre de neurones par couche cachée) ;
- Fonctions d'activation, Selon Samarasinghe (2006) la fonction linéaire, *purelin,* est plus appropriée pour les neurones de sorties ;
- L'algorithme d'apprentissage, présente deux ensembles, on souhaite que le réseau de neurones donne les bonnes sorties sur un ensemble d'exemples appelé ensemble de test qui conçois (2/3) de la base des donnés. Pour cela, on va utiliser la base des données sur

lequel le réseau va s'entrainer et apprendre. Cet ensemble s'appelle l'ensemble d'apprentissage qui va prendre (1/3) de la base des données. Les données de test n'appartiennent pas à l'ensemble d'apprentissage, pour arriver à l'étape d'interpolation, de modèle optimisé.

Entrainement de chaque réseau dans notre travail s'effectué par l'algorithme ***Levenberg-Marquardt,*** tel qu'il donne des résultats souhaitable**,** [Bouamar et Ladjal (2007), Abbas et Al-Bastaki (2005), Libotean et al. (2008 et 2009)].

3.4.8. Limites

Les RNA possèdent quelques limites à savoir :

- Les RNA restent encore, en partie, une boite noire car ils ne permettent pas d'expliquer les relations pertinentes entre les variables. De ce point de vue, le système n'a donc qu'un pouvoir explicatif médiocre et n'est pas capable de retracer le cheminement suivi pour atteindre le résultat.
- Les modèles les plus simples sont souvent les meilleurs et les moins coûteux en temps de calcul, donc les RNA pourraient être utiles lorsque les modèles simples produisent des résultats insatisfaisants ce qui est généralement le cas des modèles économiques.
- Les RNA sont utilisés comme des outils de modélisation par apprentissage, qui permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points ; comme toute méthode qui s'appuie sur des techniques statistiques, l'utilisation des RNA nécessite que l'on dispose de données suffisamment représentatives.

Ces limites ne constituent pas pour autant un grand handicap pour les RNA dont les applications en différentes procédés continuent de faire surface [Blayo et Verleysen (1996a et b)].

3.5. Conclusion

La propriété d'approximation parcimonieuse fait des réseaux de neurones d'excellents outils pour la résolution des problèmes de modélisation et de prédiction qui présentent les grands types de réseaux de neurones, leurs applications et éventuellement les algorithmes d'apprentissage. Les travaux donnent de bons résultats ce qui nous encourage à exploiter dans la prédiction des procédés de séparation membranaire. Cette approche est justement choisie pour la modélisation du procédé d'OI et NF. C'est l'objet de la partie présentée dans les chapitres suivants.

Chapitre 4

Contribution à la modélisation du procédé d'OI lors de dessalement de l'eau saumâtre

Chapitre 4

Contribution à la modélisation du procédé d'OI lors de dessalement de l'eau

4.1. Introduction

Face à la pénurie d'eau, le dessalement semble une solution prometteuse. Le marché est en pleine croissance : le dessalement est largement utilisé dans certains pays du Moyen-Orient et en Afrique, les demandes sont importantes. Cependant, les coûts, même en diminution, restent encore un obstacle pour certains pays [Abbas et Al-Bastaki (2005)].

La composition chimique d'une eau salée issue du milieu naturel est très variable selon la couche géologique d'où elle provient et les substances chimiques réactivées qu'il est susceptible de rencontrer. En effet l'eau possède des propriétés de solvatation très élevées, ce qui lui confère un rôle important pour le transport des espèces chimiques ou la migration des polluants dans les milieux naturels.

Selon leurs parcours et les milieux traversés, les eaux contiennent beaucoup de molécules minérales dissoutes sous formes ioniques. La teneur en molécules minérales dissoutes peut varier du milligramme par litre, pour les eaux classées douces, à plusieurs grammes par litre, pour les eaux.

Ces molécules minérales peuvent aussi résulter de l'activité humaine au travers les rejets non contrôlés dans l'environnement; ce sont par exemple des ions nitrates susceptibles de provenir d'exploitations agricoles ou des ions de métaux lourds reliés à des activités industrielles [Abdel-Jawad et al. (2002)].

Dans le cadre de notre application, nous nous sommes intéressés à la prévision de la performance de procédés d'OI dans le dessalement de l'eau en avant d'une unité de production des ampoules injectable. La qualité de cette prévision, élément essentiel de la préparation et de l'anticipation, contribue à bonne précision en comparant notre résultat avec les résultats publiés dans la littérature [Libotean et al. (2009), Young (2009) et Abbas et Al-Bastaki (2005)], sur la qualité de corrélation des données expérimentales.

De ce fait le chapitre analysé peut être divisé en 4 étapes : aspects technologiques, processus de production et coût, modélisation de la performance du procédé d'OI par RNA, étude comparative basée sur la déviation des erreurs entre les données expérimentale avec celles calculé par RNA.

4.2. Modélisation de la performance de procédés d'OI lors de dessalement de l'eau par RNA

Avant de construire notre modèle de prévision, il est impératif d'analyser le comportement passé du phénomène à étudier. Ceci nous permettra de justifier le choix de la méthode de prévision utilisée. Ainsi, nous nous sommes intéressés à l'évolution des progressions du dessalement de l'eau prise par le barrage Ghrib (Figure 4 .1) par la membrane d'OI de 2005 à 2009, obtenues auprès du complexe d'antibiotique de Médéa.



Figure 4.1. Lieu de barrage Ghrib [http://earth.google.com].

4.2.1. Description de l'installation

4.2.1.1. Principe de fonctionnement

Le traitement d'une eau brute dépend de sa qualité, celle-ci est fonction de son origine mais peut varier dans le temps quand elle est soumise à certains aléas de nature météorologique ou climatique par exemple. Il est donc nécessaire de l'analyser régulièrement afin d'ajuster son

traitement en temps réel. Le traitement classique et complet d'une eau s'effectue en plusieurs étapes qui ne sont cependant pas toujours toutes indispensables.

L'eau souterraine aspirée subit tout d'abord un prétraitement en chaine :

Filtration, élimination de la matière en suspension, ceci est réalisé en qui deux étapes :

- **La filtration à sable et anthracyte avec un dosage de coagulant**. L'eau, en traversant les lits du sable, perd une grande partie des matières en suspension, en protégeant de cette façon les filtres à adsorption d'un rapide et dangereux encrassement. Il permet encore de réduire la turbidité aux niveaux demandés par le système en aval et de réduire la teneur en fer ; en général il représente une défense contre toute éventuelle défaillance du système prévu près de barrage [Termokimik corporation (1983)].

- **L'adsorption sur charbon actif**, dans ce stade sont retenus de chlore résiduel et éventuelles MO contenues dans l'eau, qui pourraient détériorer d'une façon irréversible soit les membranes de l'OI, soit les résines échangeuses d'ions de la déminéralisation surtout le résidu du chlore qui, en général, constitue un élément assez critique pour la vie des membranes [Termokimik corporation (1983)].

Après la filtration sur charbon actif, l'eau est préchauffée afin de maintenir pendant l'hiver une température de 20°C [Termokimik corporation (1983)].

Ensuite on a prévu un dosage de choc de chlore dont le double objectif est d'éviter l'augmentation bactérienne sur les membranes (le réservoir de stockage de l'eau filtrée a un temps de retenue de plusieurs heures),et d'oxyder les substances organiques éventuellement présentes dans l'eau dans le cas d'un dosage insuffisant du chlore dans le système de traitement préliminaire prévu en aval du barrage [Termokimik corporation (1983)].

- **Réglage du pH**, le pH de l'eau est relativement élevé, ce qui facilite la précipitation des sels peu solubles principalement des carbonates et des sulfates de calcium. En faisant diminuer le pH par l'addition d'acide sulfurique concentré de façon continue jusqu'à obtention d'un pH de l'ordre de 5 dans l'eau d'alimentation à l'entrée d'OI [Termokimik corporation (1983)].

- **Traitement désincrustant, pour** éviter la précipitation de sels à l'intérieur des modules, on ajoute à l'eau d'alimentation un produit désincrustant à base de $(NaPO_3)_6$. Plus avant d'entrer dans les unités d'OI, l'eau subit une ultérieure filtration mécanique dans les filtres à bougies.

Ces filtres sont de sureté et servent à retenir d'éventuels morceaux de charbon ou des particules dues à d'éventuelles corrosions.

L'injection de cette solution sert à éviter la précipitation des carbonates à l'intérieur des unités [Termokimik corporation (1983)].

4.2.1.2. Nettoyage des membranes

Pendant le service normal et dans une certaine période de temps, les membranes d'OI sont sujettes à pollution par des solides suspendus ou partiellement solubles.

Les pollutions qui pourraient se vérifier sont les suivantes :

1- Incrustation de carbonate de calcium
2- Incrustation de sulfate de calcium
3- Incrustation d'oxydes métalliques
4- Incrustation de silice
5- Dépôts biologiques et organiques.

Le type et la rapidité de l'incrustation dépend de la quantité de l'eau d'alimentation.

La pollution peut s'aggraver ultérieurement pendant les arrêts de l'installation étant donné que la concentration des ions dissous peut donner lieu à la précipitation partielle des sels solubles de la solution, polluant les surfaces des membranes. La pollution arrive progressivement et si elle n'est pas suivie attentivement peut sérieusement compromettre le rendement des membranes dans un bref de loi.

Le monitorage périodique de l'efficacité de l'installation est indispensable pour établir le moment où les éléments sont en train de devenir pollués.

L'efficacité de l'installation décroit progressivement et d'une façon variable selon les types de polluants présents [Termokimik corporation (1983)].

4.2.1.3. Enlèvement des polluants

L'enlèvement des polluants est efficace en nettoyant et en rinçant le système, ou bien en changeant les conditions de fonctionnement.

En principe, on doit pourvoir à l'enlèvement des polluants lorsque :

1- Le débit de l'eau d'alimentation tombe du 10% au-dessous de débit de projet, avec pression normal.
2- La pression de l'eau d'alimentation est augmentée du 10% pour maintenir le débit de projet de l'eau produite.
3- La qualité de l'eau produite est diminuée du 10%.
4- La pression appliquée augmente du 10%.

Une autre indication de pollution est le sensible accroissement de la pression différentielle (perte de charge) aux bouts d'un stade d'OI [Termokimik corporation (1983)].

La figure 4.2 représente la chaîne de traitement soumise au complexe lors de dessalement de l'eau.

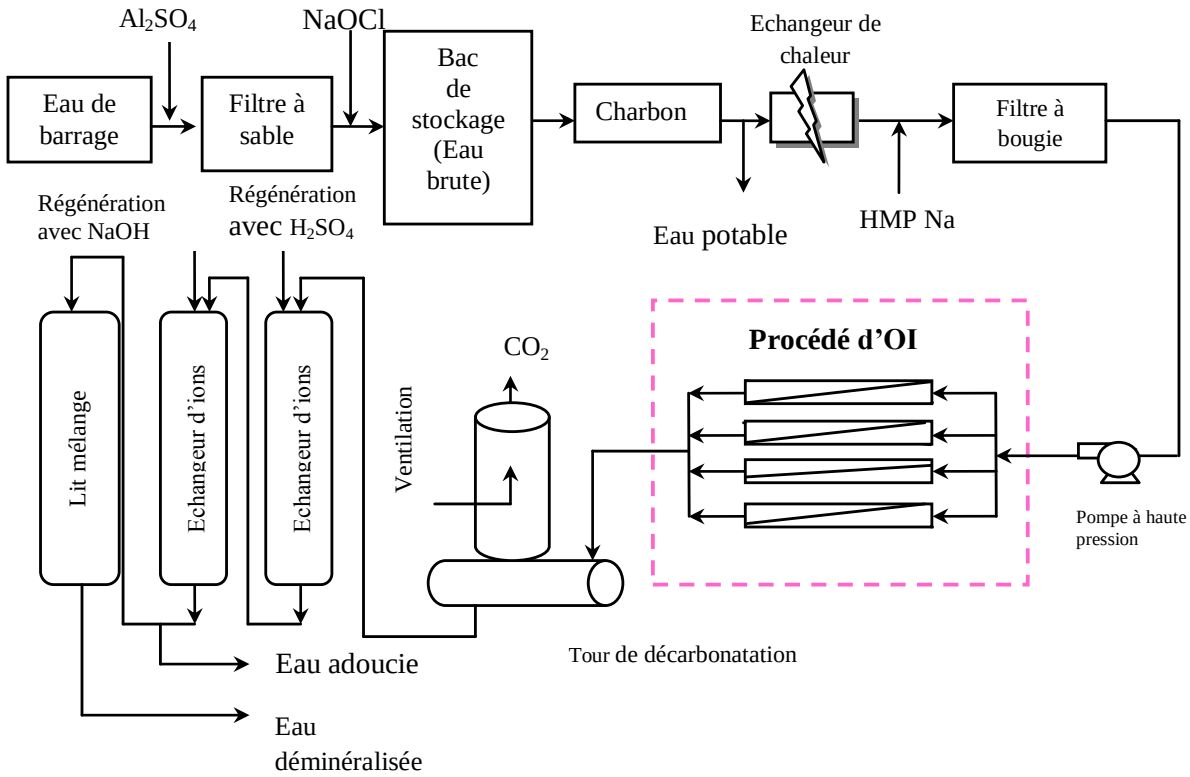


Figure 4.2. Chaîne de traitement soumise au complexe lors de dessalement de l'eau.

Les expériences se sont déroulées dans une unité de production de l'eau osmosée est représentée sur la figure 4.3.



Figure 4.3. Unité d'OI de dessalement de l'eau.

La figure 4.4 présente un schéma simplifié de procédé d'OI.

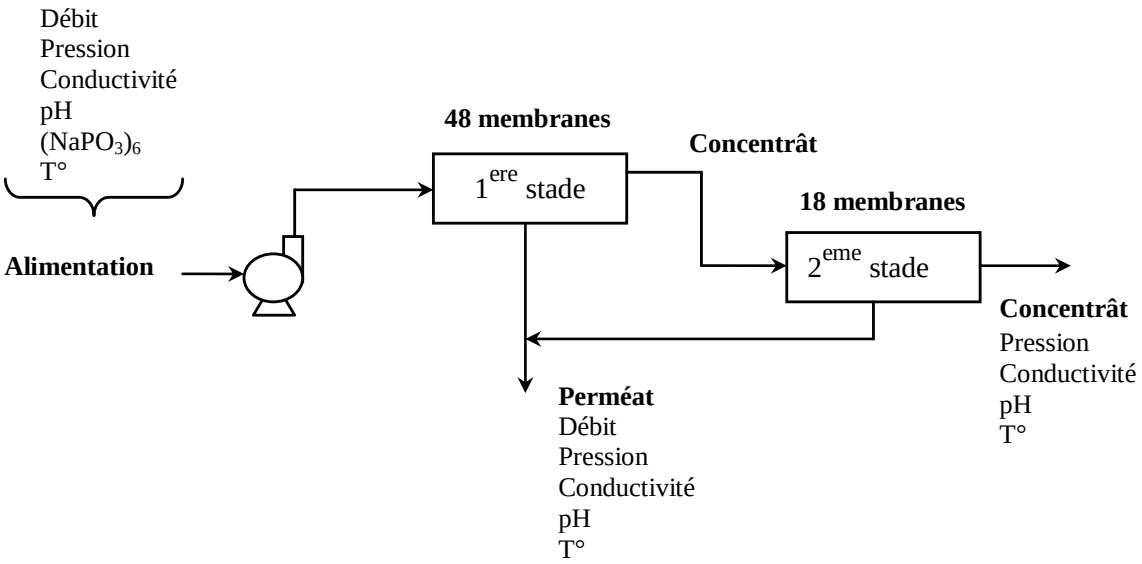


Figure 4.4. Schéma simplifié de procédé d'OI.

L'eau produite par le procédé d'OI suis son chemin jusqu'à son arrivé à la chaine de production des ampoules injectable (Figure 4.5)

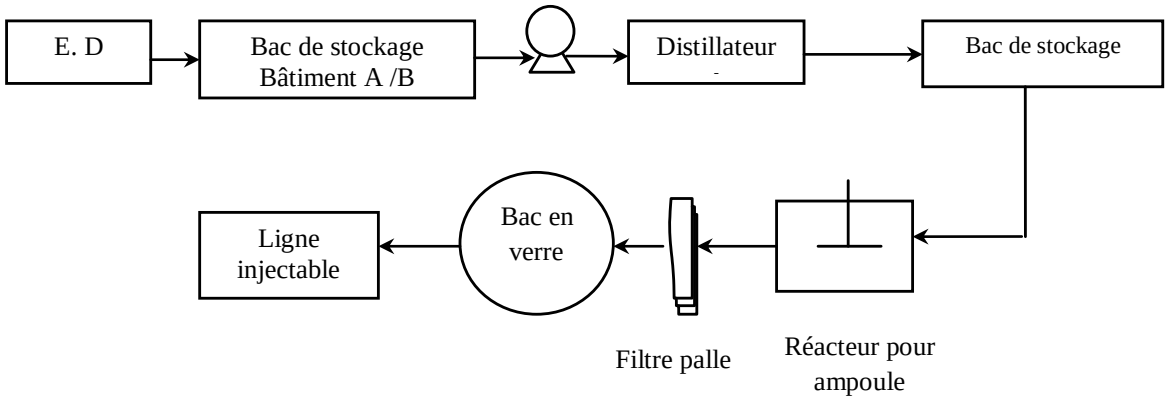


Figure 4.5. Suivie de la **c**haîne de l'eau déminéralisée (E.D) avant l'utilisation dans l'unité de production des ampoules injectables.

Les principaux paramètres caractérisant les membranes d'OI sont résumés dans le tableau 4.1

Tableau 4.1. Caractéristiques des membranes utilisées sur l'installation d'OI [Termokimik corporation (1983)]

Module KOCH	En acétate de cellulose
Type	ROGA® - HR 8.5" "spirale"
Productivité par module	0,511 m^3/jour
Nombre de modules	11
Nombre de membranes	66
Débit d'eau à traiter totale	92 m^3/h
Rendement	75%
Pression initiale de service	35 Bars
Pression de service après 2 années	37 Bars
Température de projet	20 °C
Débit de perméat	69 m^3/h
pH de fonctionnement	4 – 6
Température maximum	40°C
Pression maximum	41 Bars

Le tableau 4.2 récapitule les résultats de qualités de l'ensemble des trois sortes d'eau lors de la production de l'eau osmosée.

Tableau 4.2. Efficacité de traitement de l'unité d'OI implantée

Ions/Paramètres	Alimentation	Perméat	Concentrât
T(°C)	24,5	23,7	25,4
Conductivité (μScm^{-1})	2780	139	9880
TDS ($mg.L^{-1}$)	2780	139	9880
Salinité (%)	1,3	0	5,6
pH.	7,13	6,87	6,69
Turbidité (JTU)	0,19	0,26	0,4
Dureté totale ($mg.L^{-1}$)	1100	300	2400
Na^{+} ($mg.L^{-1}$)	324,69	205,07	692,1
Mg^{2+} ($mg.L^{-1}$)	264	72	576
Ca^{2+} ($mg.L^{-1}$)	440	24	480
Cl^{-} ($mg.L^{-1}$)	518,3	49,7	1455,5
K^{+} ($mg.L^{-1}$)	13,2	8,18	20,41
NO_3^{-} ($mg.L^{-1}$)	10	2	35,1
Fe^{2+} ($mg.L^{-1}$)	0,15	0,01	2
SO_4^{2-} ($mg.L^{-1}$)	900	51,1	1400
SiO_2 ($mg.L^{-1}$)	8	0,02	16
Mn^{+} ($mg.L^{-1}$)	0,05	0,001	0,8
Résidu sec ($mg.L^{-1}$)	875	60	2760

4.3. Évolution de coûts et la production d'unité d'OI

L'évolution de la production de l'eau osmosée et la consommation des produits chimiques avec leurs coûts pendant la durée de vie d'une membrane sont présentées dans les figures suivantes [Complexe antibiotique Saidal] :

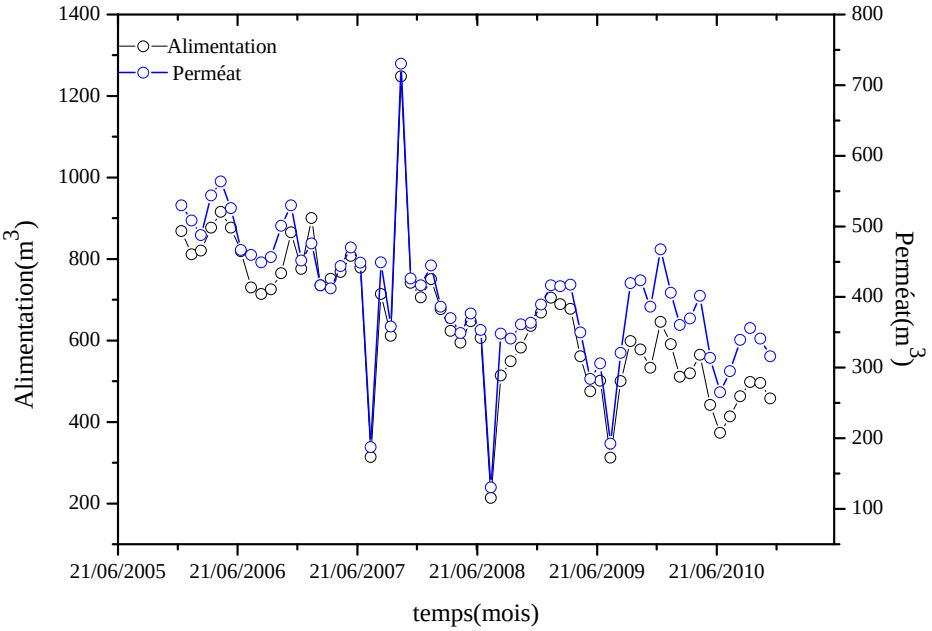


Figure 4.6. Évolution de volume d'eau mensuelle entrée et produite par le procédé d'OI.

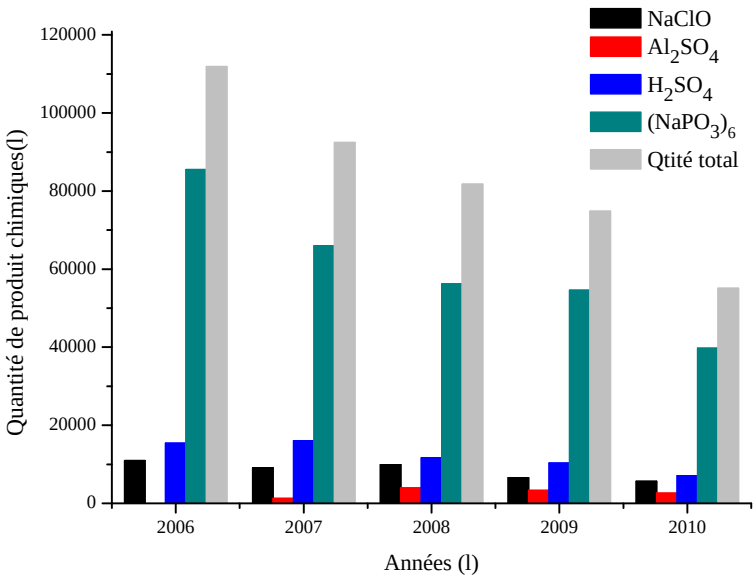


Figure 4.7. Quantité mensuelle consommée des matières premières au cours de prétraitement et le fonctionnement de procédé d'OI.

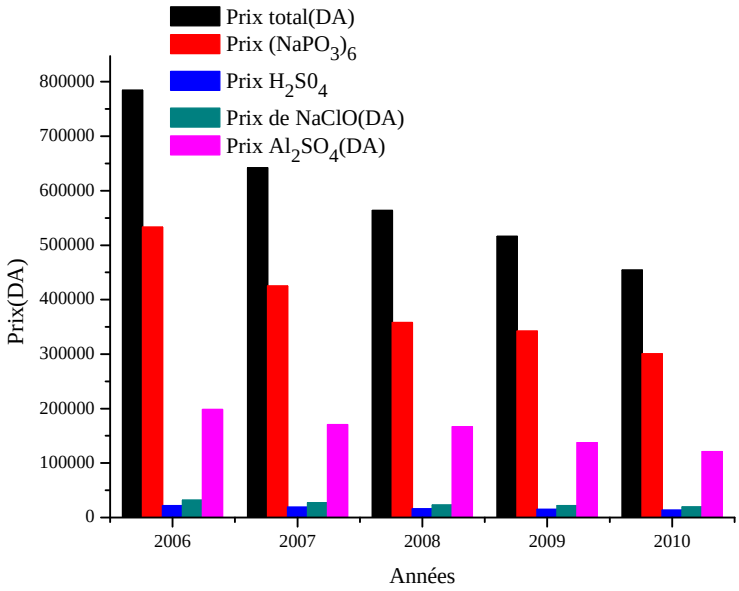


Figure 4.8. Coûts annuels de produit chimiques utilisés au cours de procédés d'OI pendant 5 années.

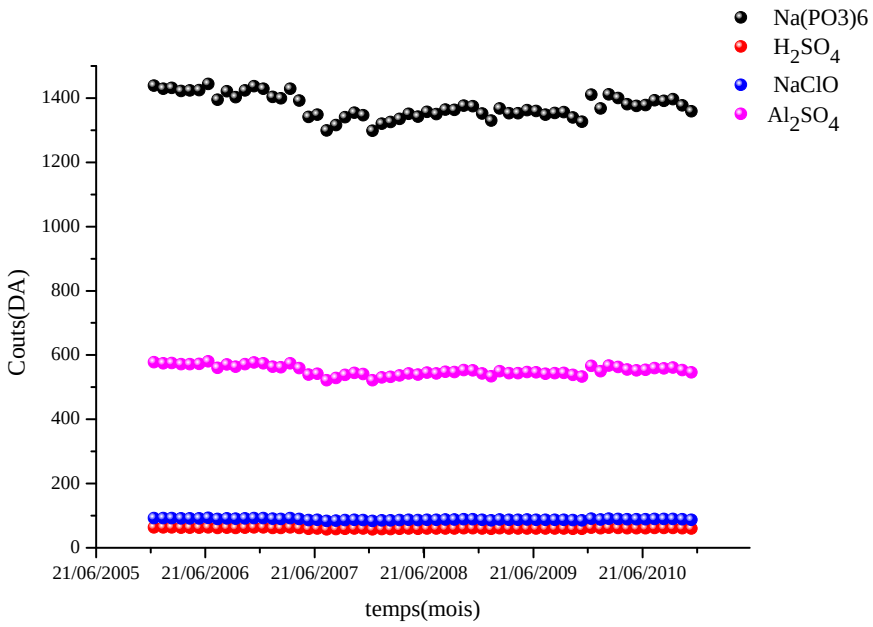


Figure 4.9. Évolution des coûts mensuels de produit chimiques utilisés au cours de procédés d'OI pendant 5 années.

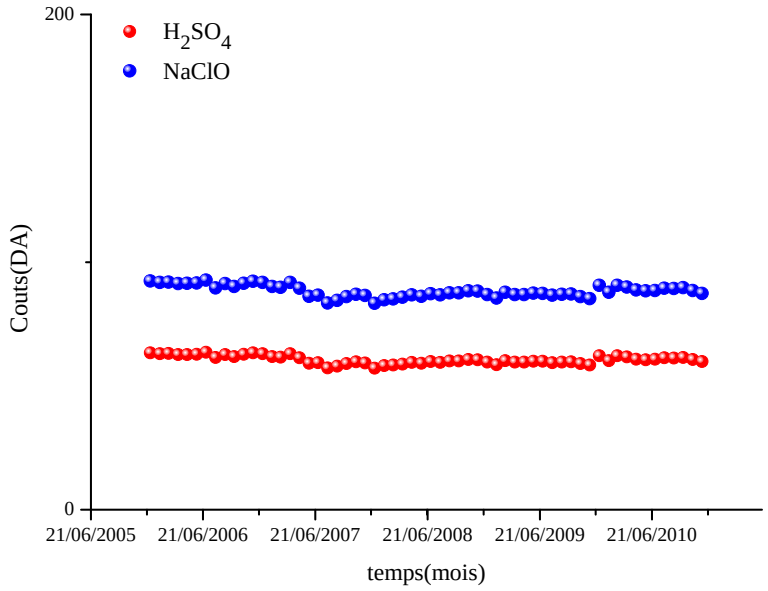


Figure 4.10. Zoom sur l'évolution des coûts mensuels d'H_2SO_4 et NaClO utilisés au cours de procédé d'OI pendant 5 années.

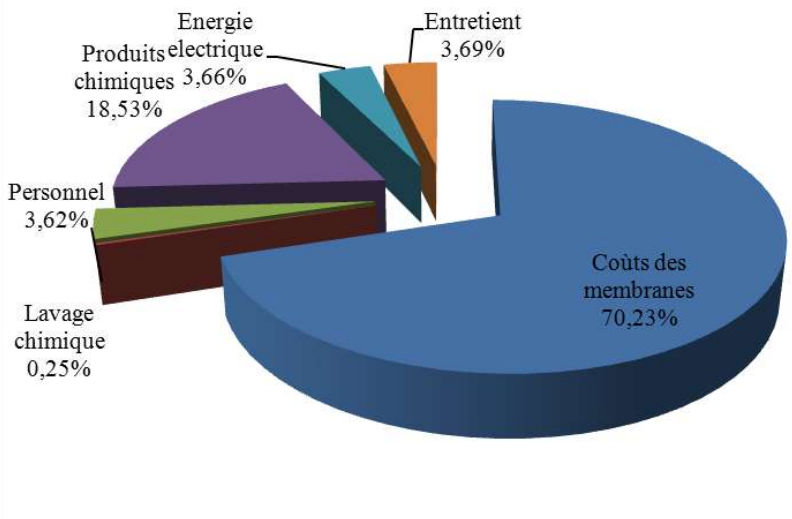


Figure 4.11. Coût d'exploitation réparti par le procédé d'OI pendant la durée de vie des membranes.

Le coût de production de 1 m^3 d'eau dépend principalement du coût de l'achat des membranes et la consommation des produits chimiques lors de l'étape de prétraitement.

4.4. Concepts de développement de RNA

Les concepts de développement de RNA sont regroupés dans l'organigramme suivant :

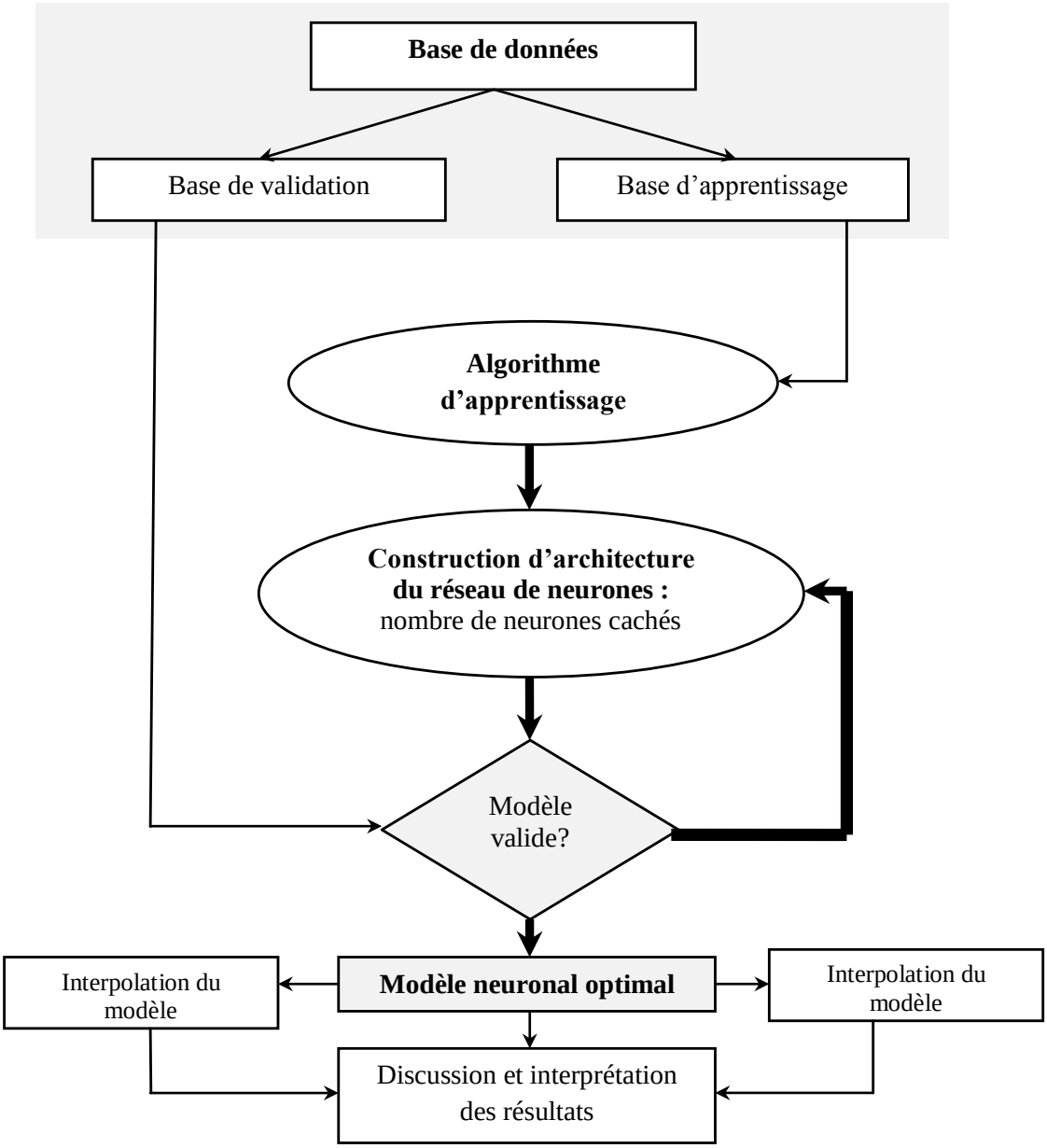


Figure 4.12. Algorithme des concepts de développement de RNA.

4.4.1. Mise en œuvre et performances

4.4.1.1. Variation de TDS du perméat avec la conductivité du perméat

La figure 4.13 montre la courbe de régression linéaire de TDS du perméat(TDS_P) en fonction de la conductivité de perméat (Cd_P) où ''TDS_P α Cd_P '' proche avec un vecteur de régression approchant de l'idéal avec [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de corrélation)] = [1, 0.019, 0.995].

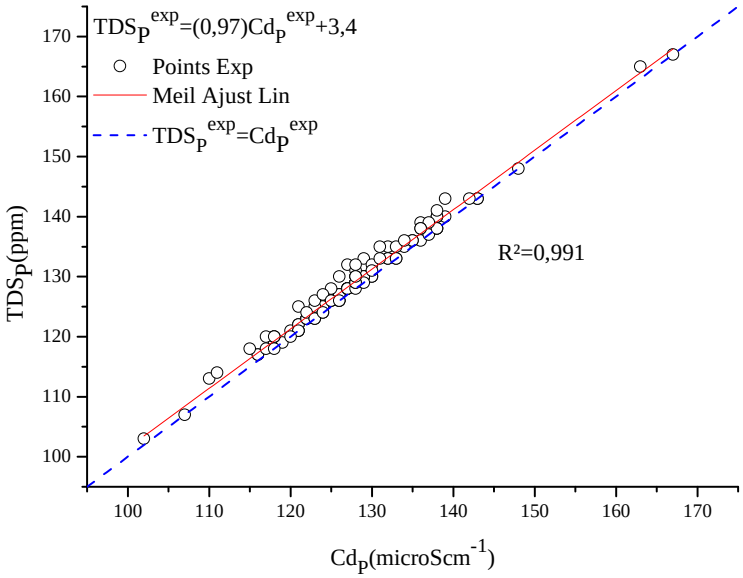


Figure 4.13. La corrélation entre la conductivité et TDS du perméat.

4.4.1.2. Variation de la salinité avec le TDS du perméat

Les figures 4.14 et 4.15, montrent que la salinité ne suit pas la variation de TDS du perméat, la salinité de concentrât est constante est égale 6, tandis que la salinité de l'alimentation est égale 1,4.

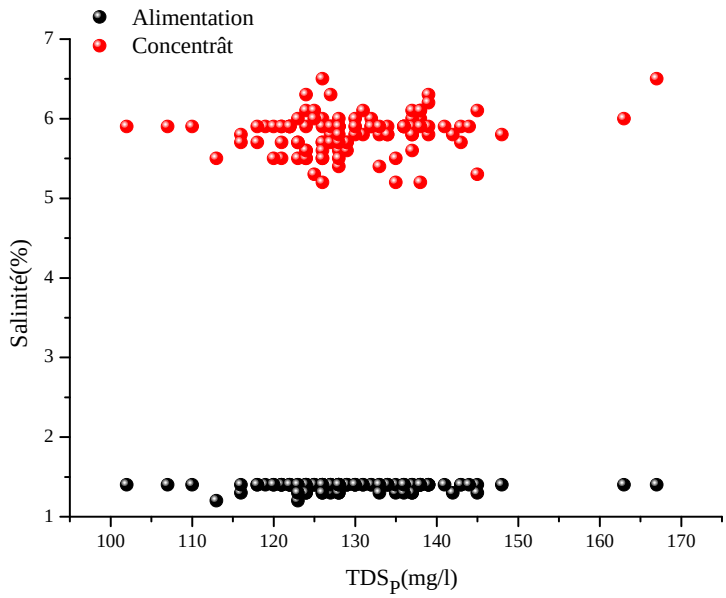


Figure 4.14. La variation de la salinité de l'alimentation et de concentrât d'OI en fonction de la TDS du perméat.

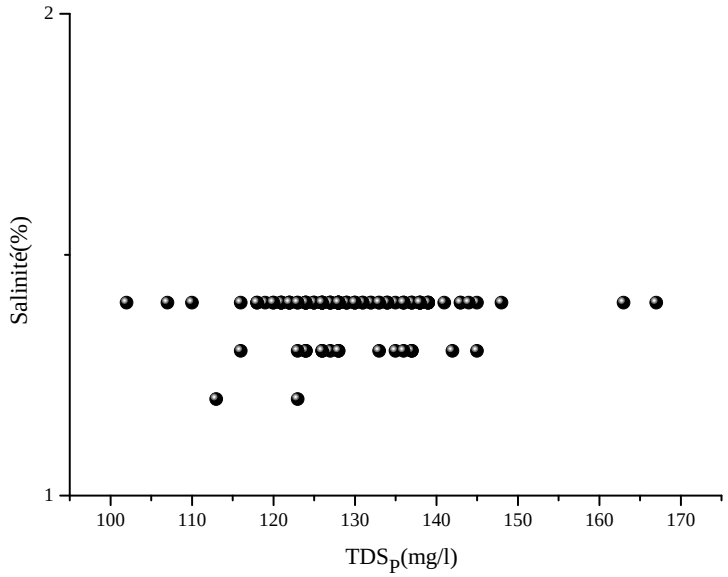


Figure 4.15. Zoom sur la variation de la salinité de l'alimentation d'OI en fonction de la TDS du perméat.

4.4.2. Pression osmotique en fonction du temps

Une fois les données seront traitées, il est possible de tracer les graphiques de pression osmotique *(π)*, le flux du l'eau *(J_e)* et la densité de flux du soluté *(J_s)* en fonction du temps. Ces types de graphiques renseignent rapidement sur le déroulement de la filtration.

La densité de flux du soluté *(J_s)* et le flux du l'eau *(J_e)* sont données par Yu Zhao et al. (2005) :

$$J_s = \frac{Q_P C_P}{S} \tag{4.1}$$

$$J_e = \frac{Q_P}{S} \tag{4.2}$$

Alors que la pression osmotique de concentrât et de perméat sont données par Libotean et al. (2008):

$$\pi_c = 0{,}2654.C_c.\frac{T}{1000-\frac{C_c}{1000}} \quad (4.3)$$

$$\pi_P = 0{,}05.\pi_c \quad (4.4)$$

Avec :

π_c : pression osmotique relative du concentrât, *Bars*

π_P : pression osmotique relative du perméat, *Bars*

C_c: concentration du concentrât, $mol.m^{-3}$

C_P : concentration du perméat, *ppm*

Q_P : débit volumique du perméat, m^3/h

S : surface effective de la membrane, m^2

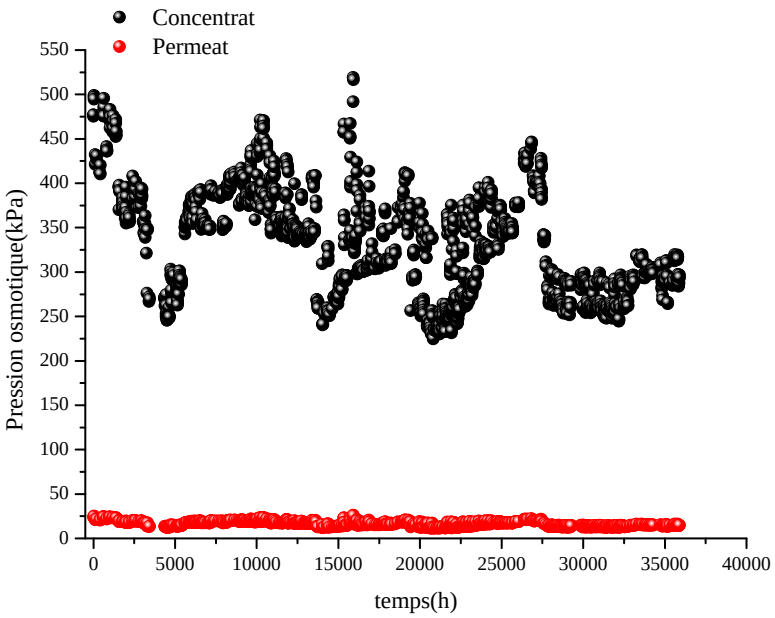


Figure 4.16. Évolution de la pression osmotique de concentrât et du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI.

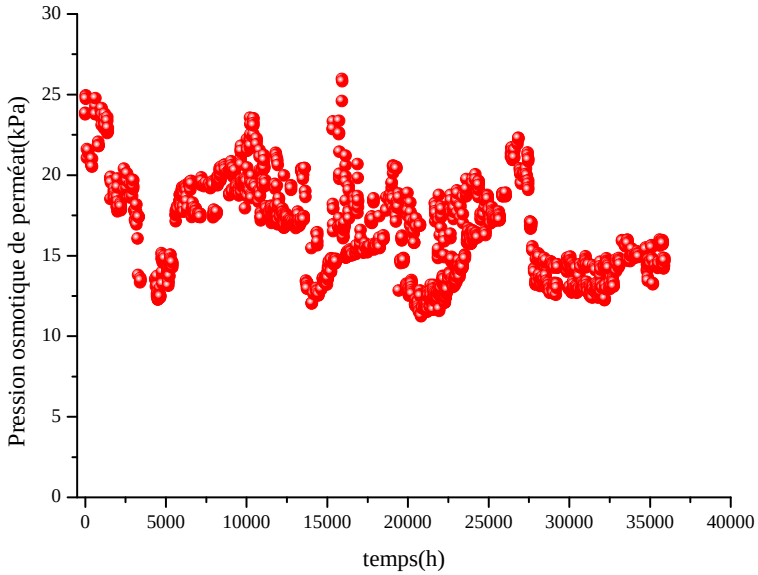


Figure 4.17. Zoom sur l'évolution de la pression osmotique du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI.

4.4.3. Densité de flux en fonction du temps

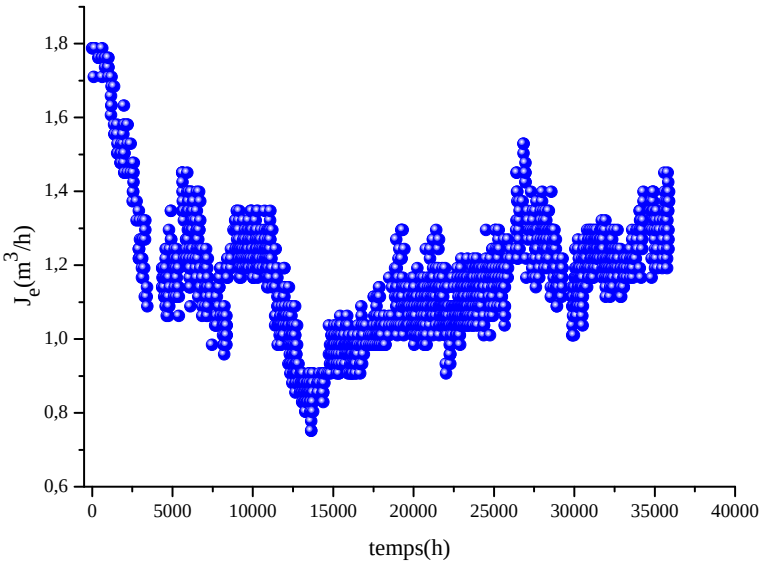


Figure 4.18. Évolution du flux de l'eau du perméat au cours de la durée de vie des membranes d'OI.

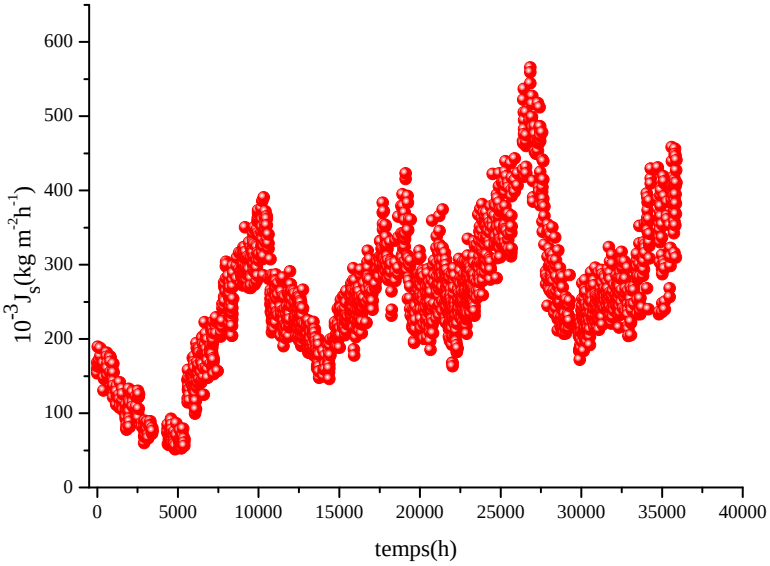


Figure 4.19. Évolution de la densité de flux de concentrât au cours de la durée de vie des membranes d'OI.

4.5. Choix des paramètres du RNA

Avant de vouloir utiliser un réseau de neurones en tant qu'approximation de fonction, il est nécessaire de faire des études de sensibilités afin de déterminer les paramètres pertinents qui doivent être gardés, et de supprimer les autres, qui ne feraient que diminuer la performance du réseau [Dreyfus et al (2002)].

Une autre solution peut aussi consister à faire une analyse en composante principale sur le jeu de données (réduction de l'information).

Pour procéder à la phase de généralisation, des bases de données de **14** vecteurs sur **2487** sont constituées. Une évaluation en matière de taux de reconnaissance pour le réseau cité est effectuée.

Nous avons fait varier le nombre de neurones de la couche cachée entre 1 et 50. Une couche cachée et la fonction *newff*, qui correspond au RNA de type *FFNN*, sont choisies initialement avec l'algorithme d'apprentissage. Pour chaque nombre de neurones cachés, plusieurs essais d'initialisation de paramètres ont été effectués. L'estimation de la validation et le teste de modèle neuronal effectué par le calcul des déviations d'erreurs de l'ensemble

d'apprentissage (La procédure commence par la fonction de transfert sigmoïde logarithmique (fonction *logsig* de MATLAB®) ensuite la fonction sigmoïde tangente hyperbolique (fonction *tansig* de MATLAB®) pour les couches cachées et la fonction linéaire (fonction *purelin* de MATLAB®) pour la couche de sortie. Une fois les limites inférieure et supérieure du nombre de neurones dans une couche cachée sont fixées le nombre de neurones est modifié en ajoutant chaque fois un neurone.

Le réseau à deux couches cachées utilisant l'algorithme *Levenberg Marquardt-Perceptrons multi couches* (fonction *trainbr* de MATLAB®) s'avère le mieux adapté. Il se caractérise par un temps d'apprentissage et une erreur d'entraînement faible [Abbas et Al-Bastaki (2005), Libotean et al. (2009) et Young Geun et al. (2009)].

Le RNA optimisé comporte deux couches cachées avec une architecteur composée de **{7;(25-27) ; 7}** comme l'indique la figure 4.20.

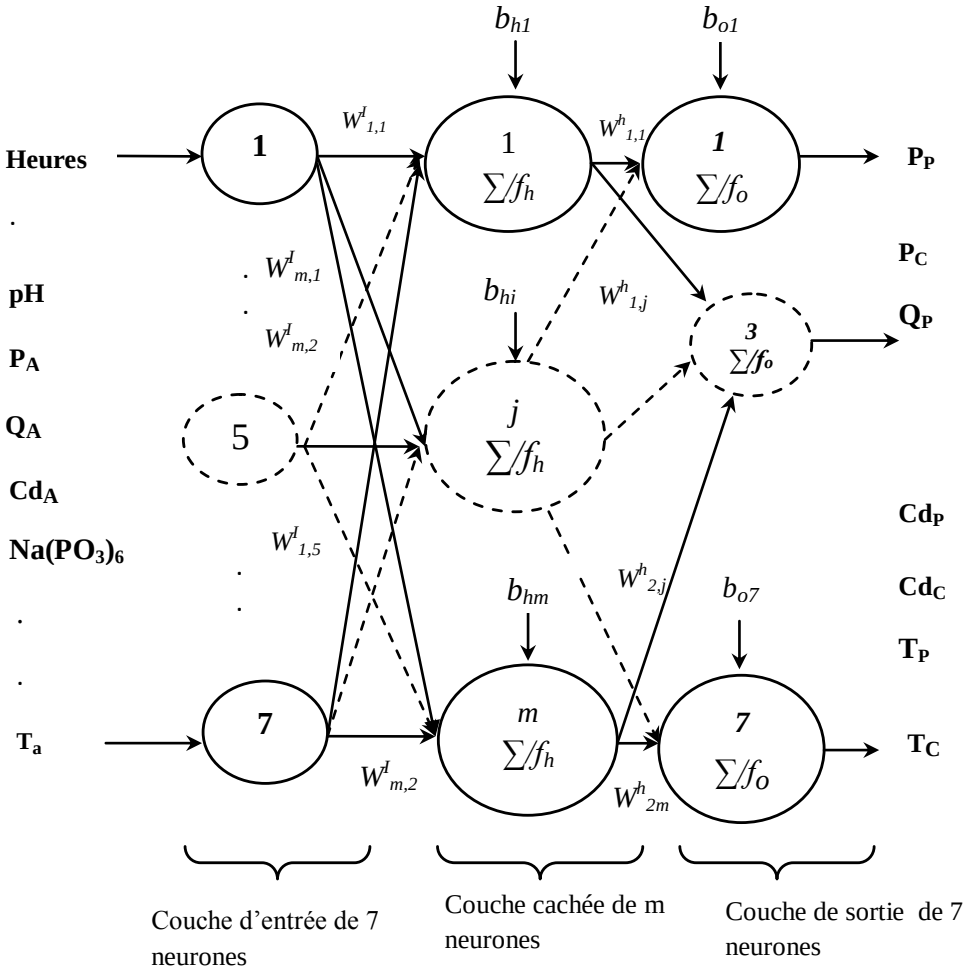


Figure 4.20. Visualisation de l'architecteur du RNA optimal.

Le type de RNA par défaut du programme de langage de calcul scientifique MATLAB®. La version 7.8.0.347 de ce programme a été utilisée tout le long de ce travail.

4.6. Normalisation des données

Normalisation des bases de données souvent indiquée pour la fonction d'activation afin de centrer la majorité des données dans la zone de cette fonction. En pratique, il est recommandé de normaliser les données d'entrée et de sortie du modèle dans l'intervalle [0.1, 0.9], cette technique permet une meilleure convergence du réseau [Ozel et Nadgir (2002)].

La commande de normalisation sur MATLAB® est désignée par *premnmx*, et la commande de dénormalisation est réalisée par *postmnmx*.

Le tableau 4.3 présente les données utilisées pour la normalisation et la dénormalisation des données de dessalement de l'eau par l'OI qui est effectué par la méthode des minimums et des maximums.

Tableau 4.3. Minimums(Min) et maximums(Max) utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données de dessalement de l'eau par l'OI.

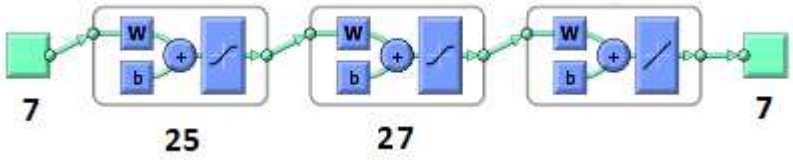
	temps	***pH***	P_A	Q_A	Cd_A	$Na(PO_3)_6$	T_A	P_P	P_C	Q_P	Cd_P	Cd_C	T_P	T_C
Unité	h	---	bars	m^3/h	μScm^{-1}	m^3/h	°C	bars	bars	m^3/h	μScm^{-1}	μScm^{-1}	°C	°C
Max	35896	6	37	92	4490	18,5	33,6	36	35	69	380	12810	32,5	33,8
Min	12	4,7	25	53	2020	10,65	21,5	24	23	29	45	6190	21,5	23,3

4.7. Optimisation statique de model d'apprentissage

Notre stratégie consiste à faire varier le nombre de neurones de la couche cachée. Plusieurs réseaux de différentes structures vont être testés. Nous choisissons par la suite le réseau optimal qui donne une erreur de test la plus petite possible.

Il est nécessaire, pour un nombre déterminé de neurones cachés, de faire plusieurs tentatives d'initialisation de paramètres afin d'avoir plus de chance de trouver le modèle optimal (voir le tableau 4.4).

Tableau 4.4. Structure du RNA optimisé pour le système de dessalement de l'eau par le système d'OI.

Type du réseau	FFNN (Fonction ***newff*** *de* MATLAB®)	
Couche	**Nb. de neurones**	**Fonction d'activation**
Couche Entrée	7	--------
1ère **Couche Cachée**	25	Sigmoïde Tangente Hyperbolique (Fonction ***tansig*** de MATLAB®)
2ème **Couche Cachée**	27	Sigmoïde Tangente Hyperbolique (Fonction ***tansig*** de MATLAB®)
Couche Sortie	7	Linéaire (Fonction ***purelin*** de MATLAB®)
Algorithme d'apprentissage	**PMC** de Levenberg-Marquardt. (Fonction ***trainlm*** de MATLAB®)	
		

4.7.1. Validation

Les points expérimentaux de la phase d'apprentissage (2497/3 points) ont été utilisés pour tester la capacité du RNA à la généralisation. Les courbes de régression linéaire de la sortie du RNA avec la cible sont visualisées dans les figures ci-dessous (figure 4.21 à 4.27). La juxtaposition de la première bissectrice et de la droite du meilleur ajustement linéaire de la sortie avec la cible ainsi que la distribution de points expérimentaux montrent l'excellent accord entre les paramètres de sorties calculées par le modèle neuronal et les paramètres de sorties expérimentales, ou le meilleur model de réseau neuronal à déterminer donne un $\mathbf{R_{glo}^2=0,997}$.

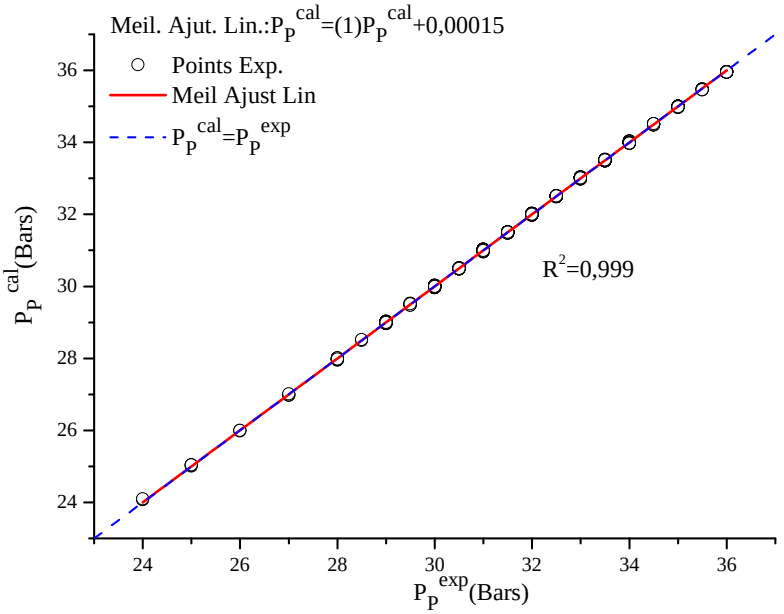


Figure 4.21. Courbe de régression linéaire de la pression de perméat calculée par le RNA optimisé avec la pression de perméat expérimentale pour toute la base de données.

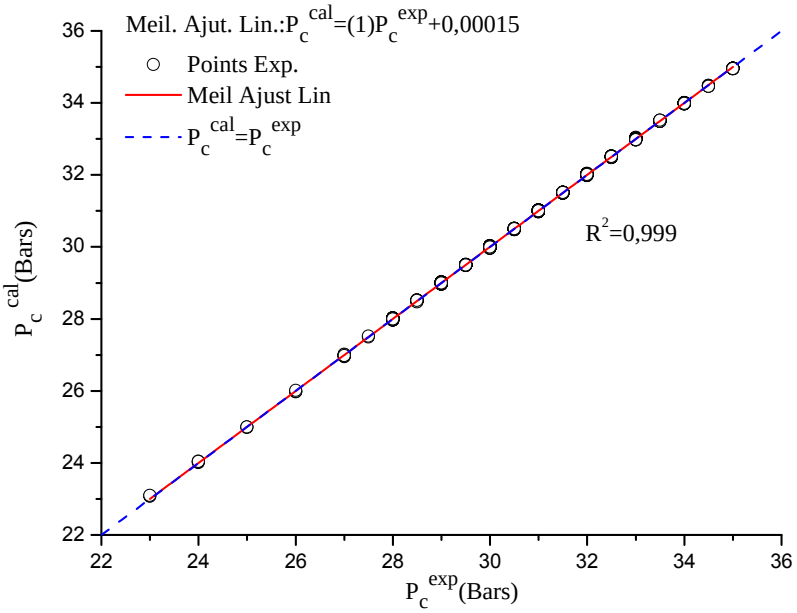


Figure 4.22. Courbe de régression linéaire de la pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de concentrât expérimentale pour toute la base de données.

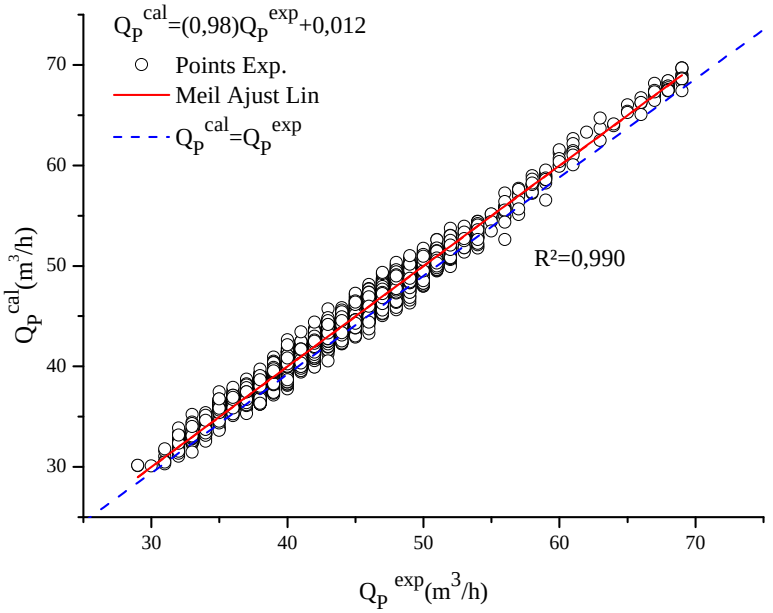


Figure 4.23. Courbe de régression linéaire de débit de perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit de perméat expérimentale pour toute la base de données.

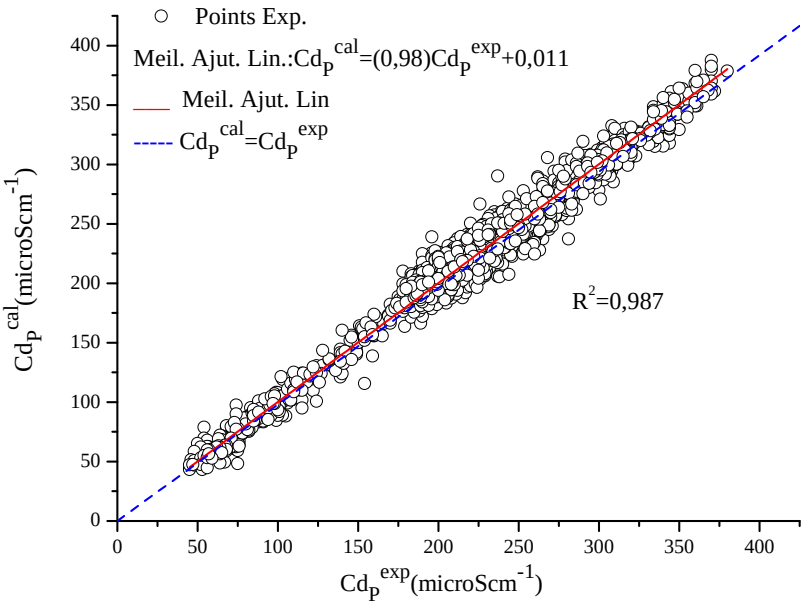


Figure 4.24. Courbe de régression linéaire de la conductivité de perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de perméat expérimentale pour toute la base de données.

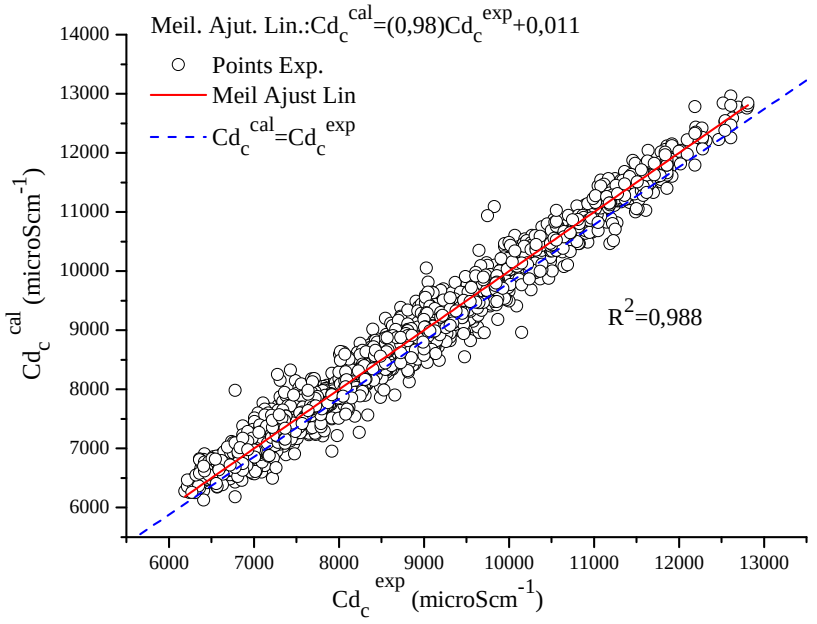


Figure 4.25. Courbe de régression linéaire de la conductivité de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de concentrât expérimentale pour toute la base de données.

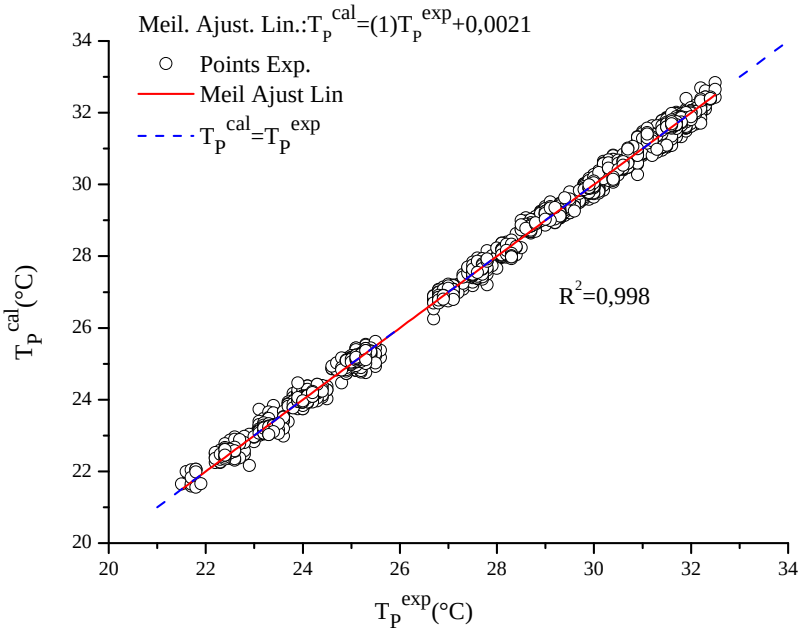


Figure 4.26. Courbe de régression linéaire de la température de perméat calculée par le RNA optimisé avec la température de sortie expérimentale pour toute la base de données.

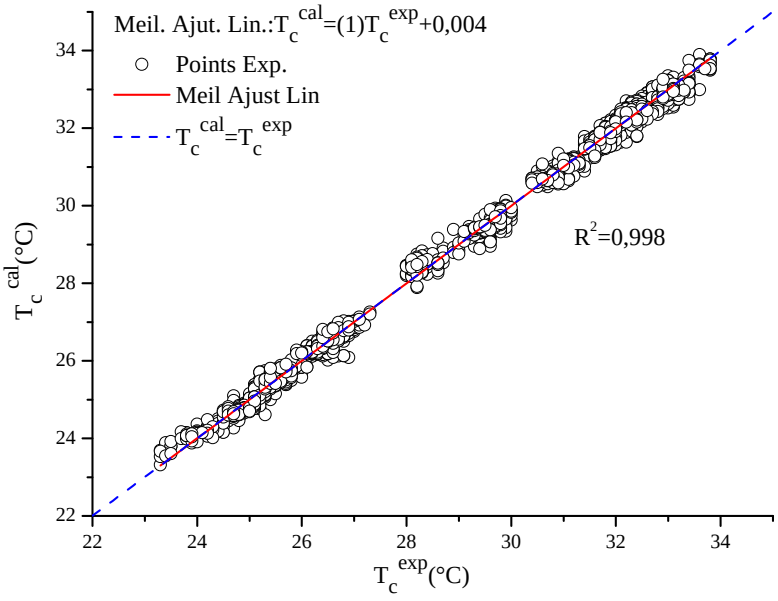


Figure 4.27. Courbe de régression linéaire de la température de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données.

4.7.2. Analyse et comparaison

Afin d'évaluer le modèle le plus parcimonieux possible, une analyse des résultats de prédiction des paramètres de sortie de chaque système par le RNA optimisé est réalisée à travers le calcul des erreurs communément utilisées suivantes :

Erreur Relative Absolue Moyenne

$$ERAMX_i(\%)=\frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{X^{exp}-X^{cal}}{X^{exp}}\right| \tag{4.5}$$

Racine carrée de l'Erreur Relative Quadratique Moyenne

$$REQMX_i(\%)=100\sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{X^{exp}-X^{cal}}{X^{exp}}\right)^2} \tag{4.6}$$

Erreur Absolue Moyenne

$$EAMX_i = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|X^{exp} - X^{cal}\right| \qquad (4.7)$$

Où X^{exp} et X^{cal} : les valeurs respectivement mesurées et estimées par le modèle.

Le tableau 4.5 représente l'analyses statistiques des erreurs des sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système d'OI.

Tableau 4.5. Analyses statistiques des erreurs des sorties du RNA optimisé pour toute la base de données du système d'OI.

	P_p(Bars)	P_c(Bars)	Q_p(m^3/h)	Cd_p(μScm^{-1})	Cd_c(μScm^{-1})	T_p(°C)	T_c(°C)
ERQM(%)	1,72E-5	1,62E-5	0,0387	0,2909	0,0734	0,0036	0,0040
Max ERQM	1,75E-5	1,91E-5	0,0049	0,2110	0,0314	0,0010	0,0009
EAM	0,0002	0,0002	0,0098	0,0204	0,0135	0,0041	0,0043
ERAM(%)	0,0275	0,0283	1,5833	3,9561	2,0585	0,4714	0,4999
Max ERAM	0,0041	0,0043	0,0702	**0,4593**	0,1772	0,0322	0,0303
R²	0,9999	0,9999	0,9905	0,9875	0,9883	0,9986	0,9982

Les figures 4.28 à 4.41 montrent une comparaison entre les paramètres de sorties expérimentales et celles calculées par le RNA optimisé respectivement, pression de perméat, pression de concentrât, le débit de perméat, conductivité de perméat, la température de perméat et de concentrât. On remarque bien la superposition des piques de couleur bleu (calculées par le modèle de RNA) et des piques de couleur noir (expérience) pour pratiquement tous les points.

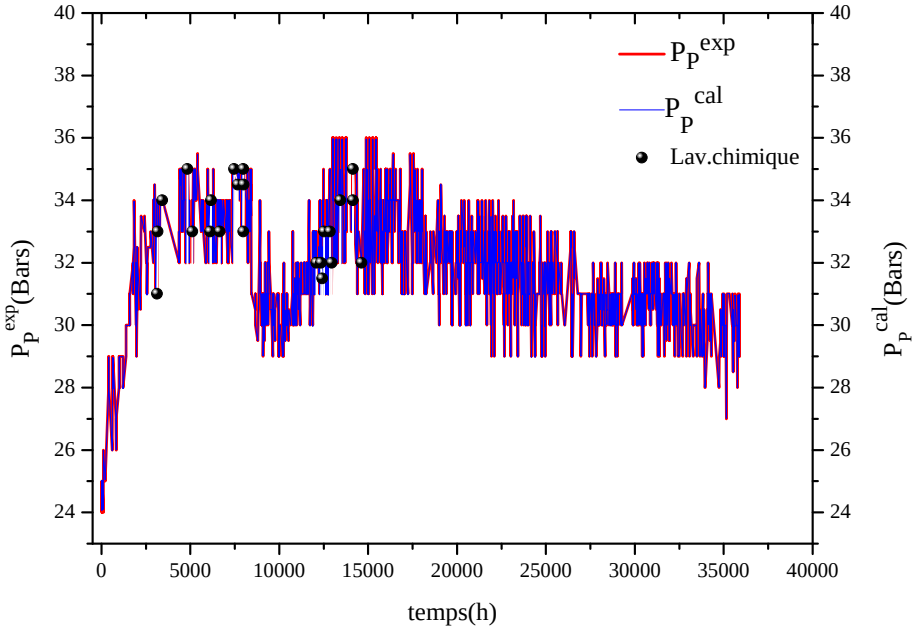


Figure 4.28. Pression du perméat calculée par le RNA optimisé avec la pression du perméat expérimentale pour toute la base de données.

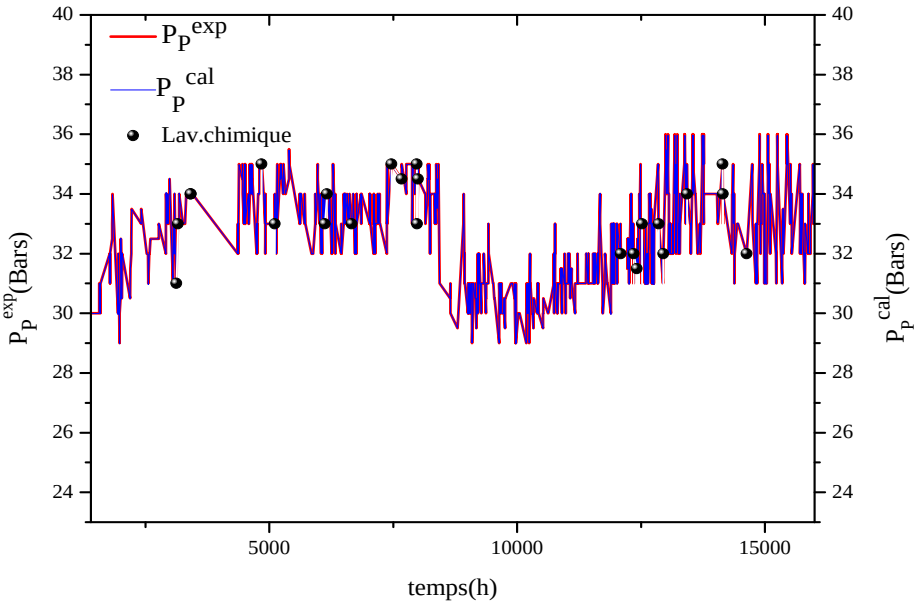


Figure 4.29. Zoom autour des points de lavage chimique.

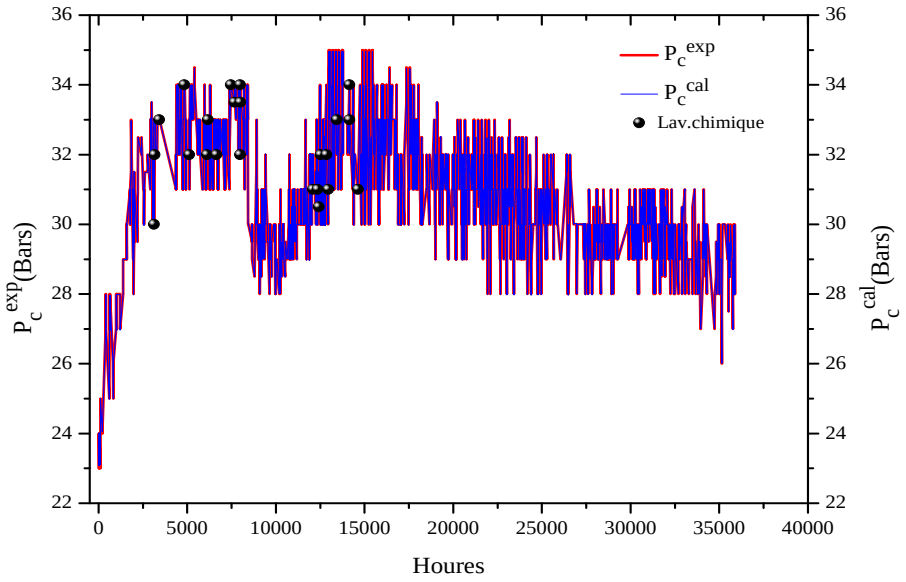


Figure 4.30. Pression du concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression du concentrât expérimentale pour toute la base de données.

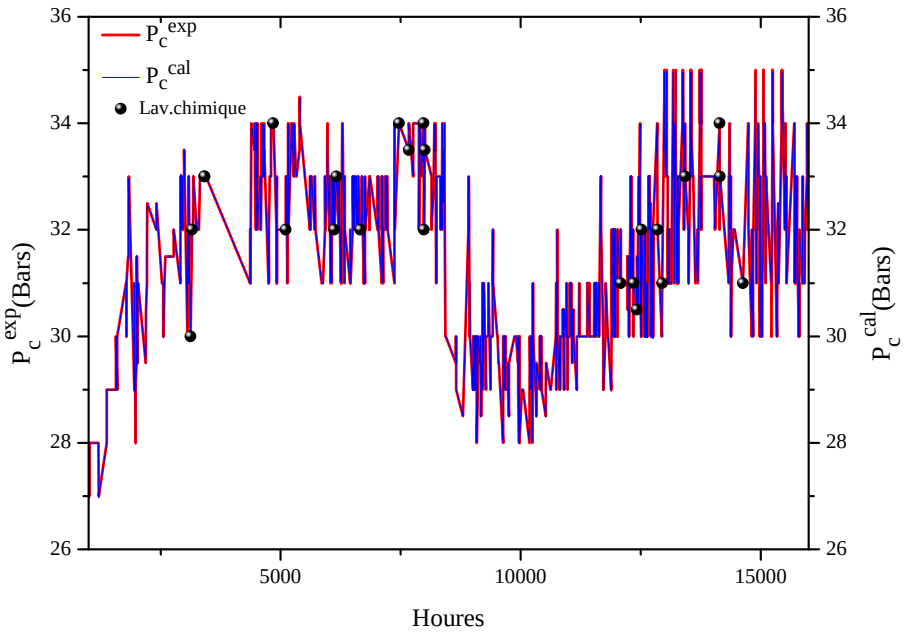


Figure 4.31. Zoom autour des points de lavage chimique.

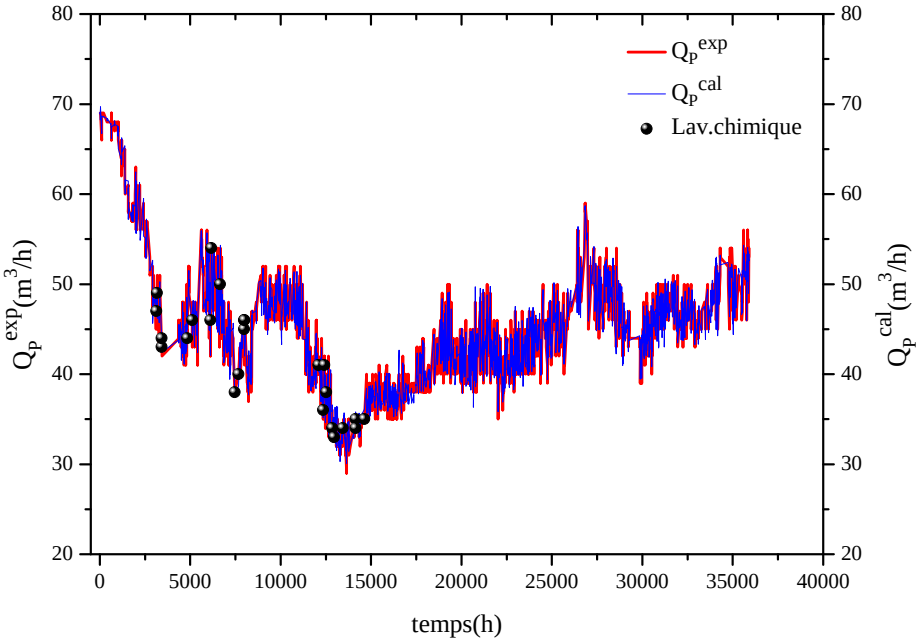


Figure 4.32. Débit du perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit du perméat expérimental pour toute la base de données.

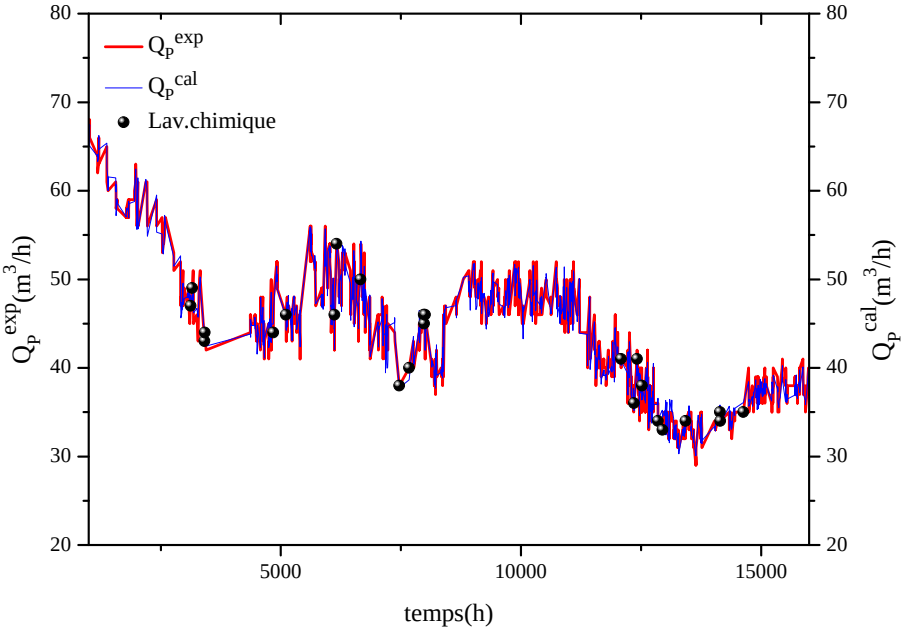


Figure 4.33. Zoom autour des points de lavage chimique.

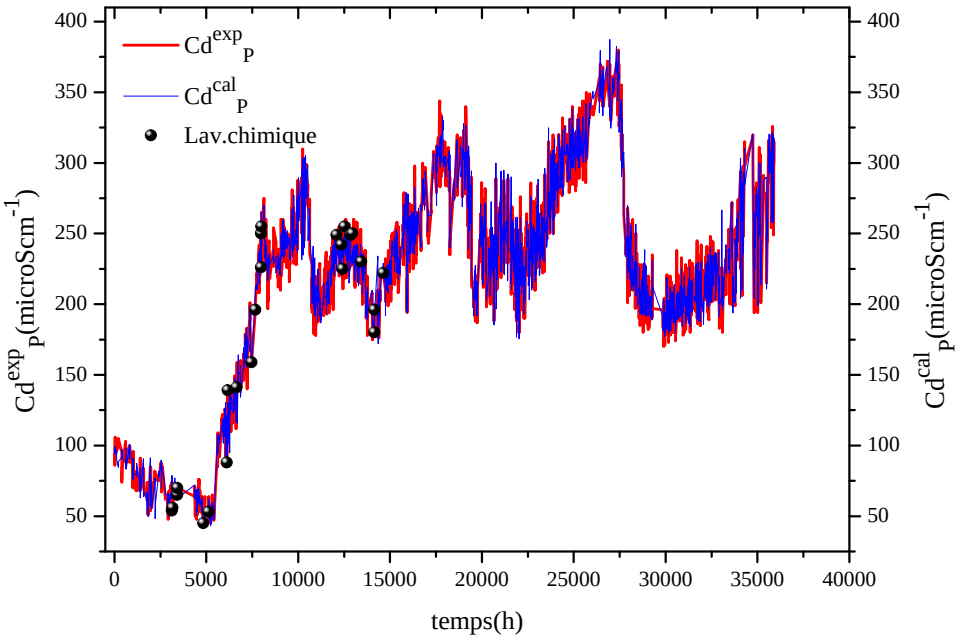


Figure 4.34. Conductivité du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données.

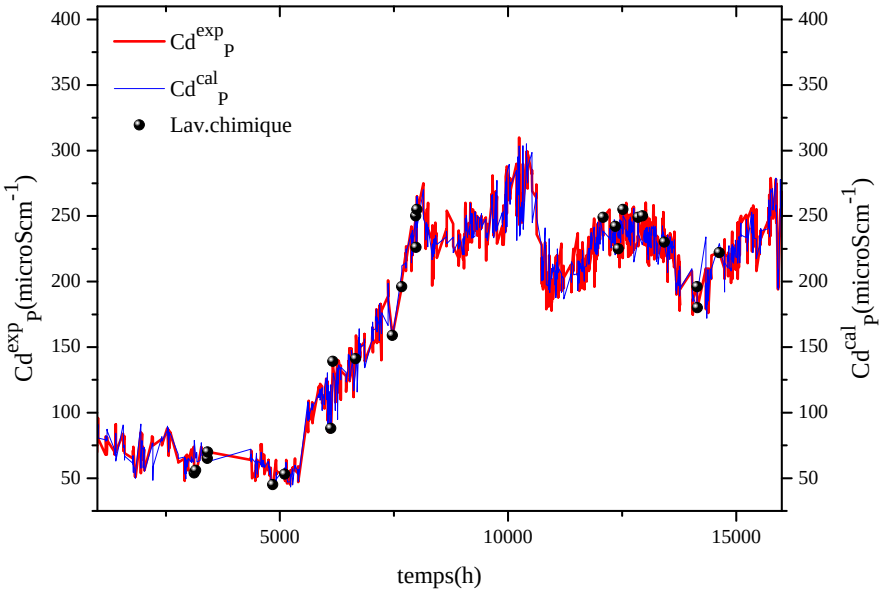


Figure 4.35. Zoom autour des points de lavage chimique.

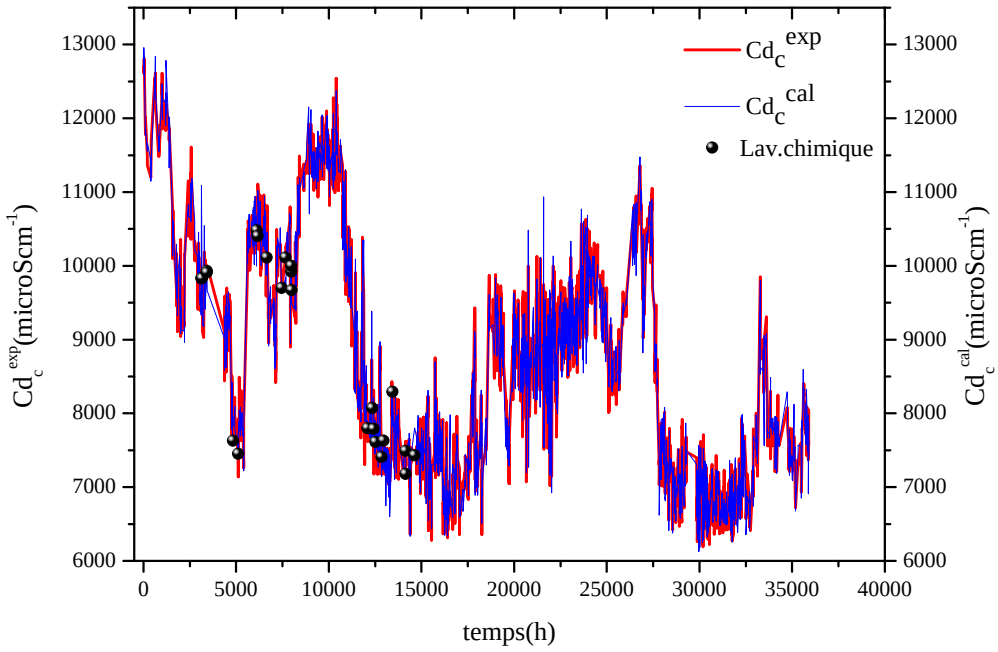


Figure 4.36. Conductivité du concentrât calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du concentrât expérimentale pour toute la base de données.

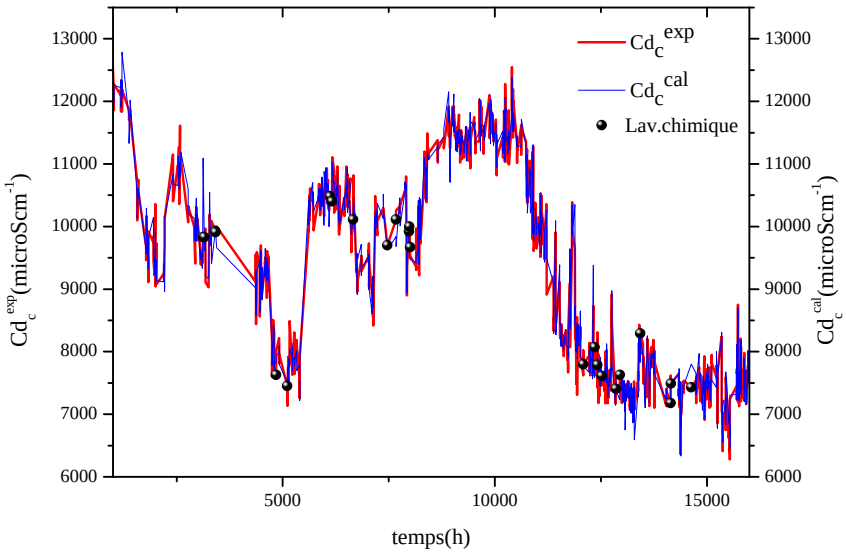


Figure 4.37. Zoom autour des points de lavage chimique.

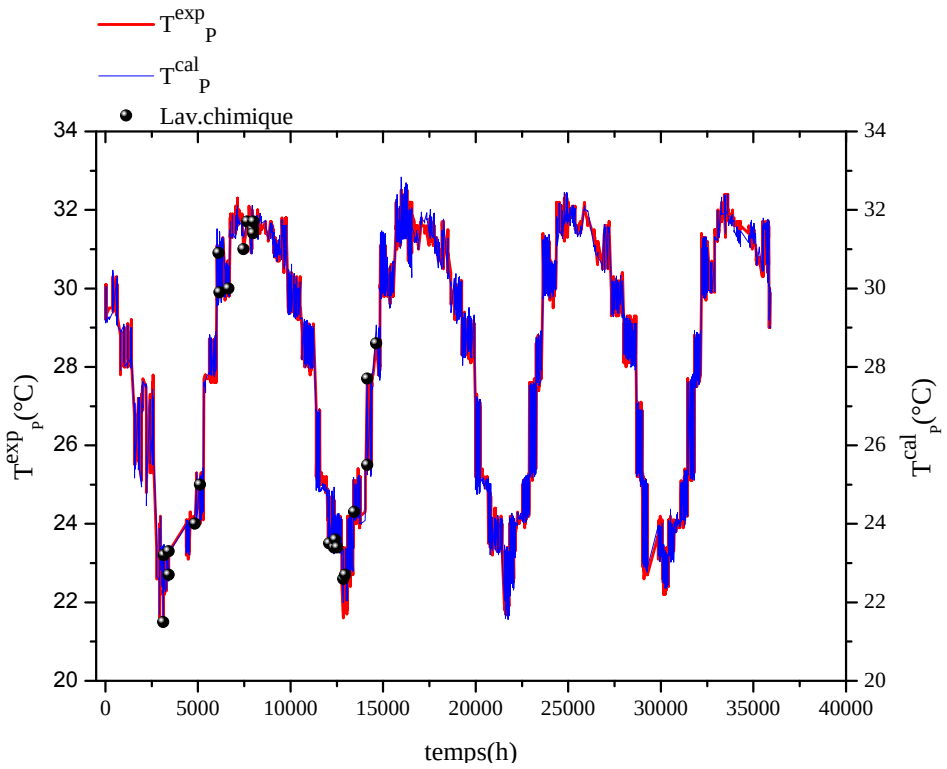


Figure 4.38. Température du perméat calculée par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimentale pour toute la base de données.

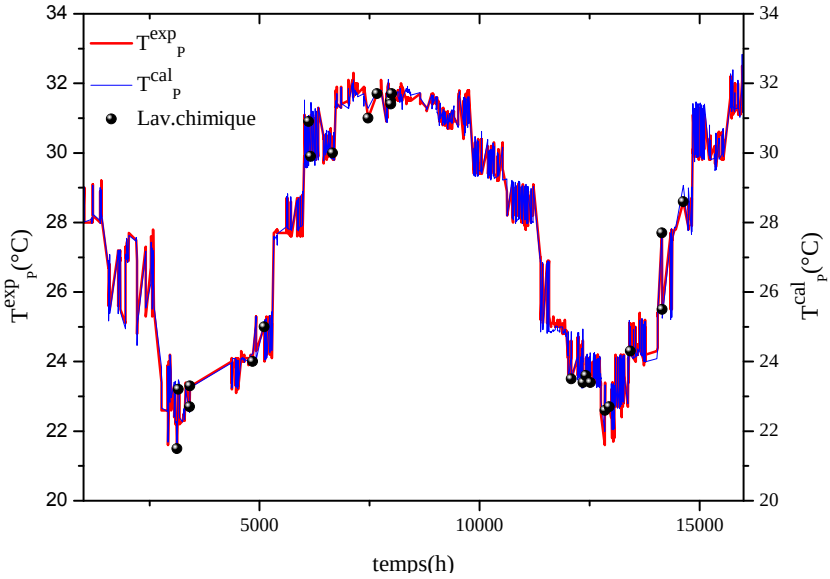


Figure 4.39. Zoom autour des points de lavage chimique.

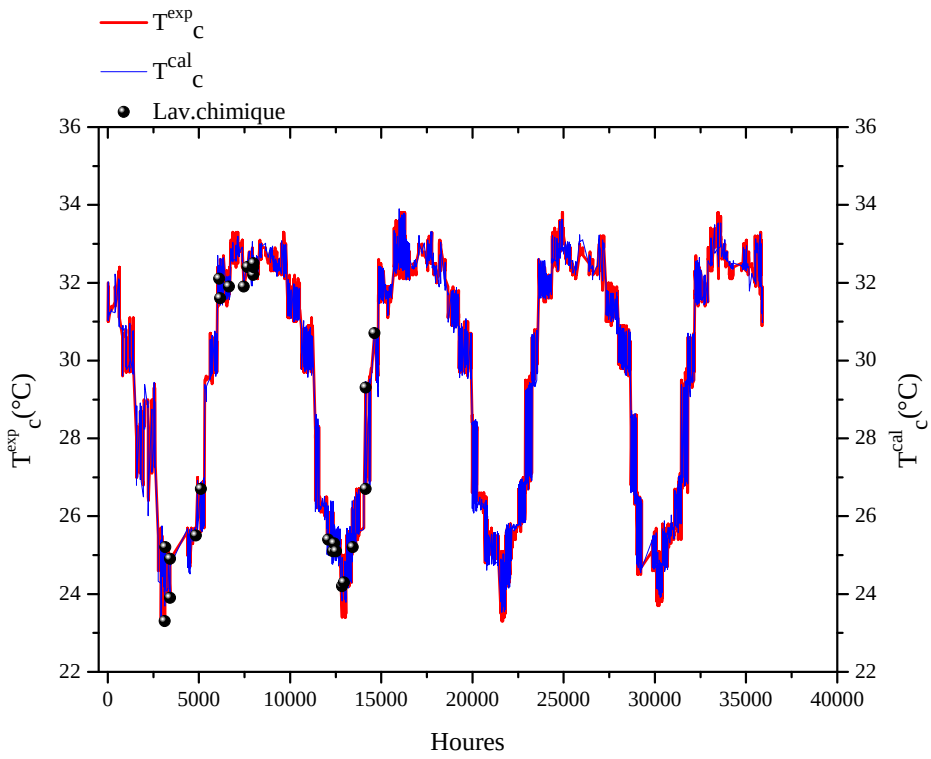


Figure 4.40. Température du concentrât calculée par le RNA optimisé avec la température du concentrât expérimentale pour toute la base de données.

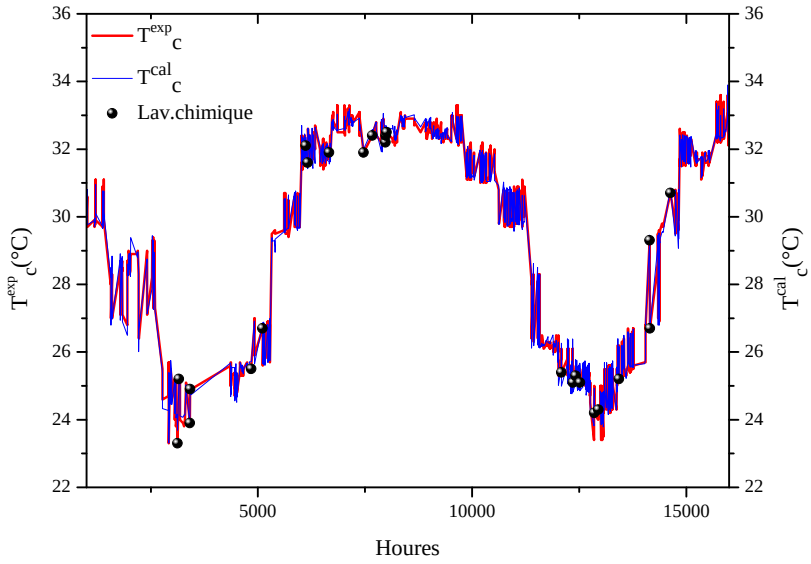


Figure 4.41. Zoom autour des points de lavage chimique.

4.8. Interpolation de réseau neuronal optimisé

La performance du modèle de réseau neuronal optimisé a été testé par une base de donnée de 21 ×7 points comprend des valeurs intermédiaires entre les bases de données précédent.

Les figures suivantes (4.42 à 4.55) montrent l'efficacité d'apprentissage de modèle de réseau neuronal au comportement de notre phénomène de dessalement de l'eau par les membranes d'OI.

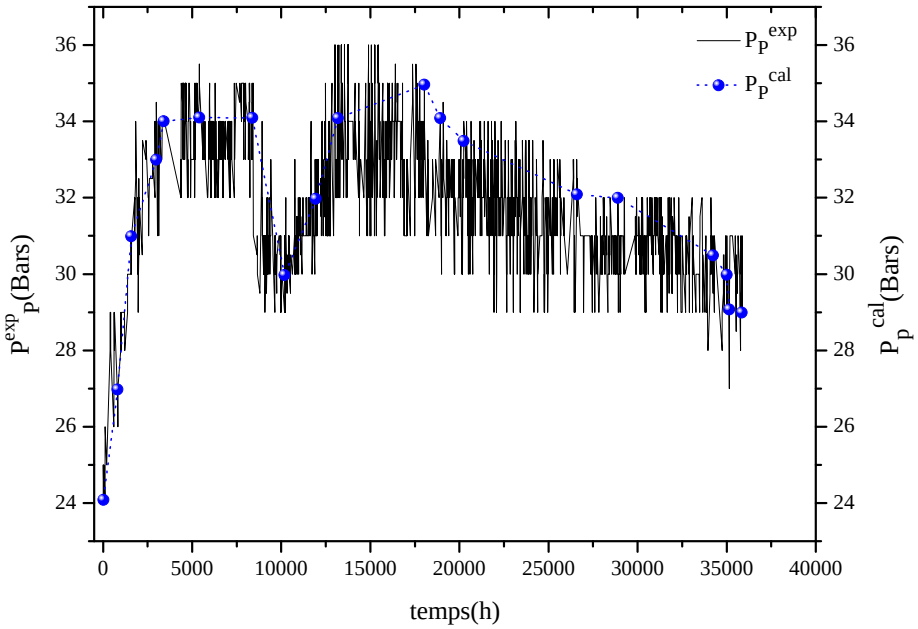


Figure 4.42. Validation des valeurs prédites de pression de perméat par RNA avec les valeurs expérimentales pour les données d'interpolation.

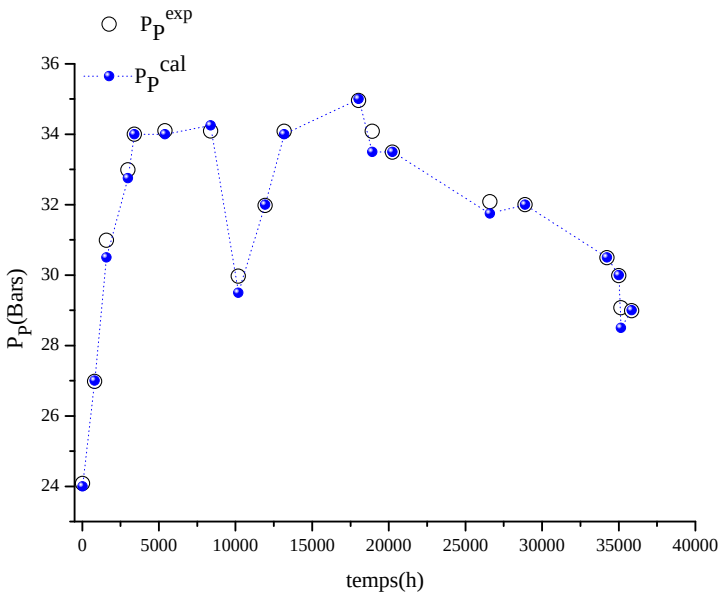


Figure 4.43. Pression du perméat calculée par le RNA optimisé avec la pression du perméat expérimentale pour toute la base de données.

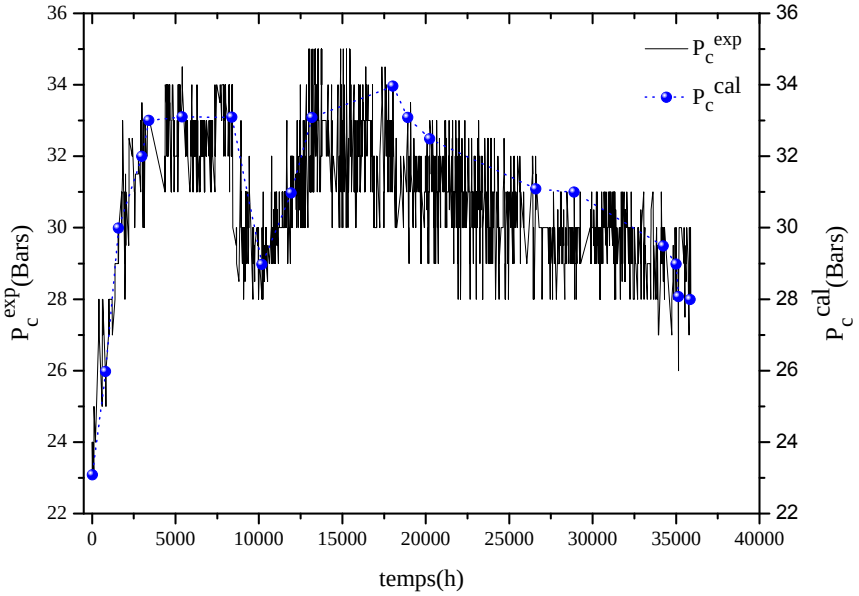


Figure 4.44. Validation des valeurs prédites de pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de concentrât expérimentale pour toute la base de données.

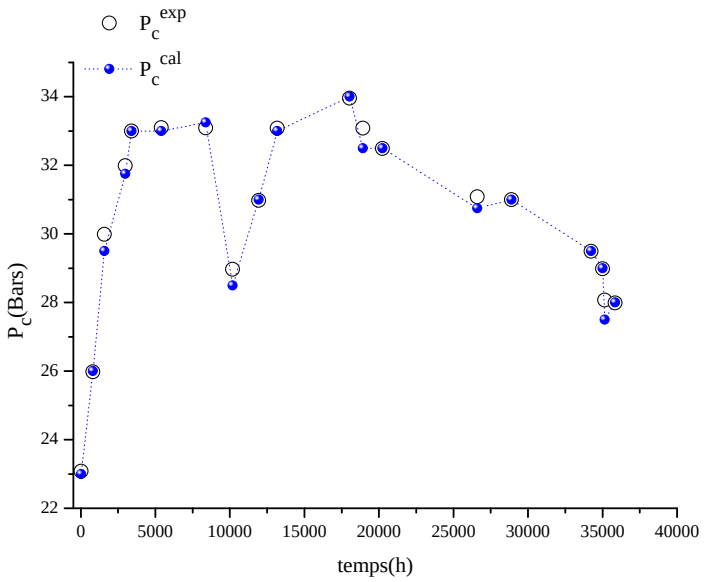


Figure 4.45. Pression de concentrât calculée par le RNA optimisé avec la pression de rejet expérimentale pour toute la base de données.

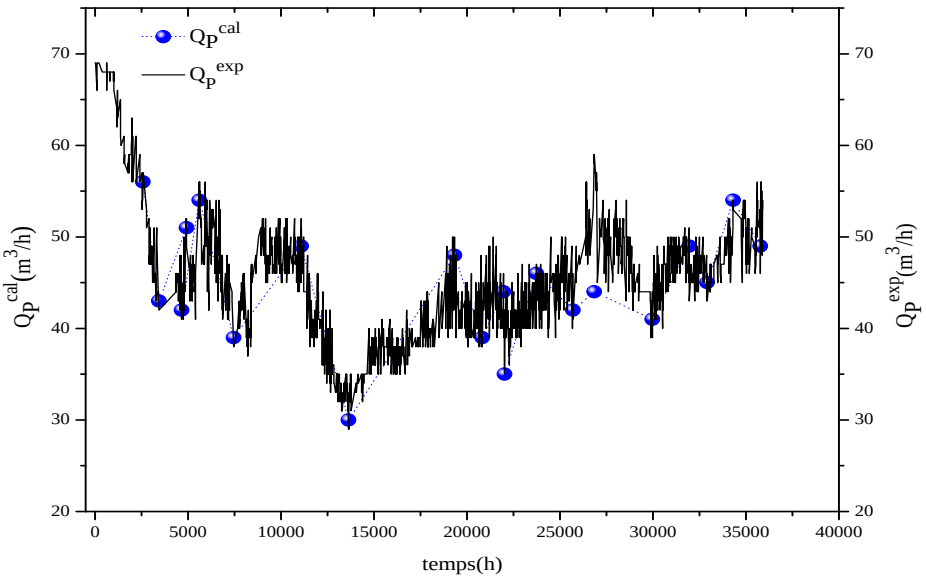


Figure 4.46. Validation des valeurs prédites de débit du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données.

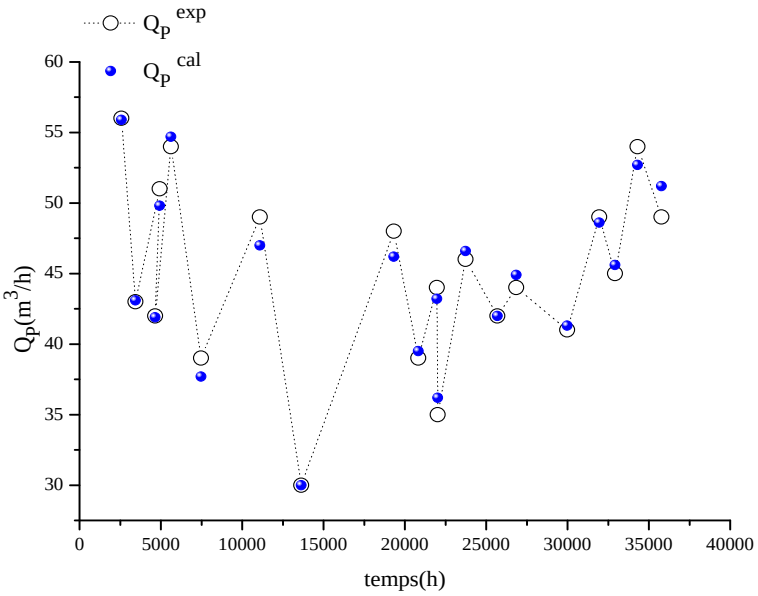


Figure 4.47. Débit de perméat calculé par le RNA optimisé avec le débit de perméat expérimental pour toute la base de données.

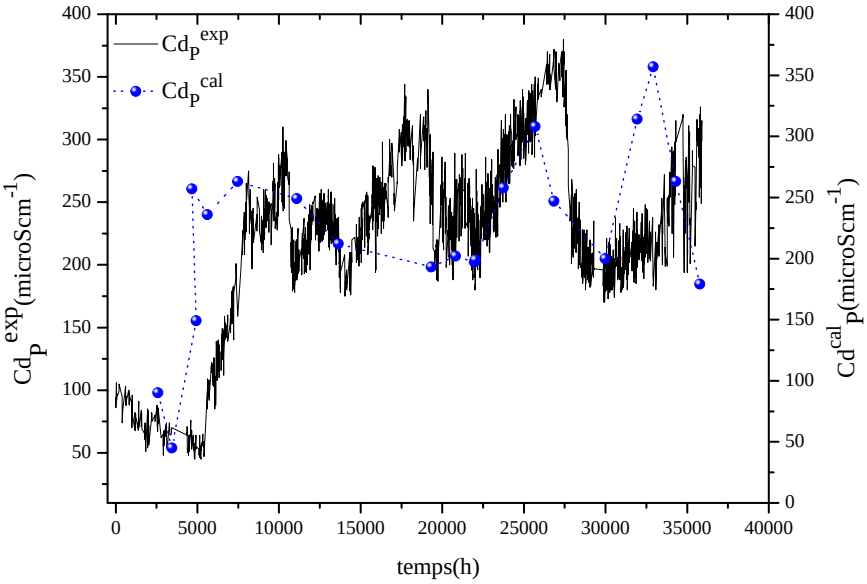


Figure 4.48. Validation des valeurs prédites de la conductivité du perméat calculée par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimentale pour toute la base de données.

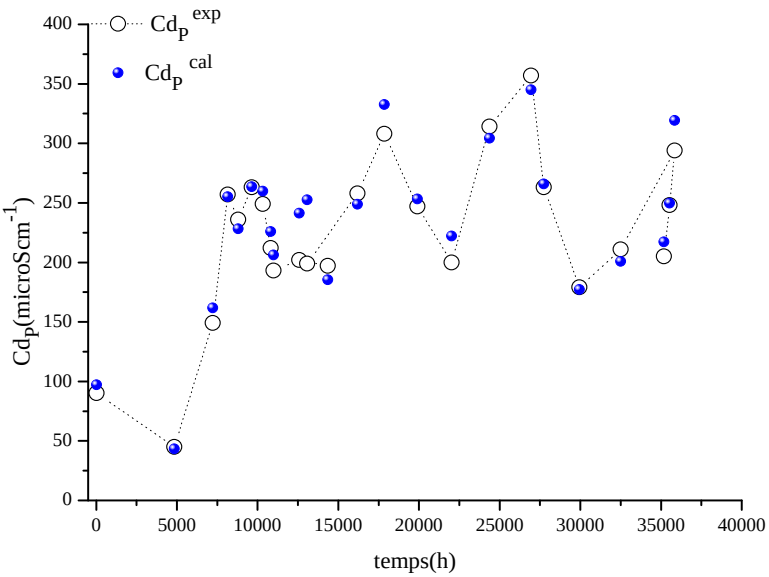


Figure 4.49. Conductivité du perméat calculé par le RNA optimisé avec la conductivité du perméat expérimental pour toute la base de données.

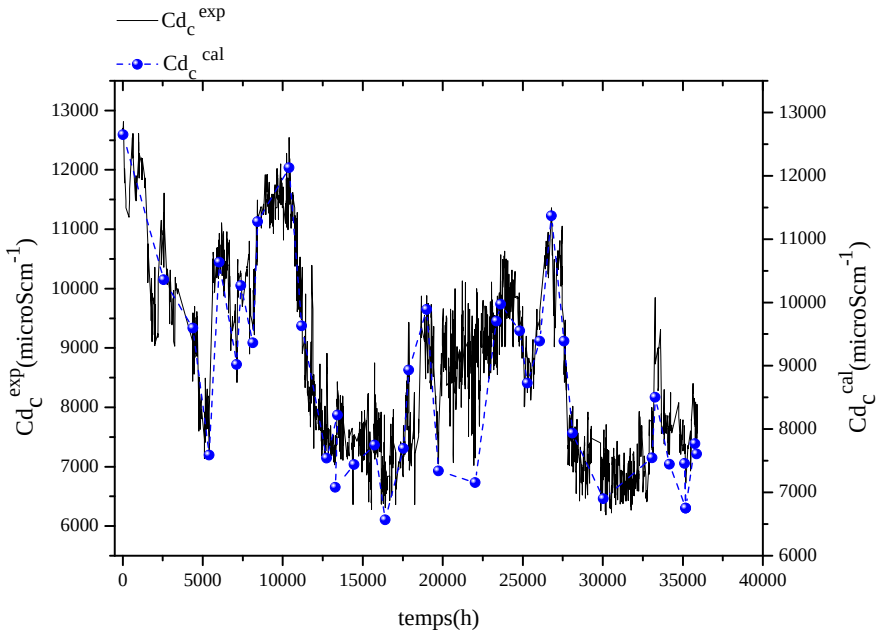


Figure 4.50. Validation des valeurs prédites de la conductivité de concentrât perméat de rejet calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de concentrât expérimentale pour toute la base de données.

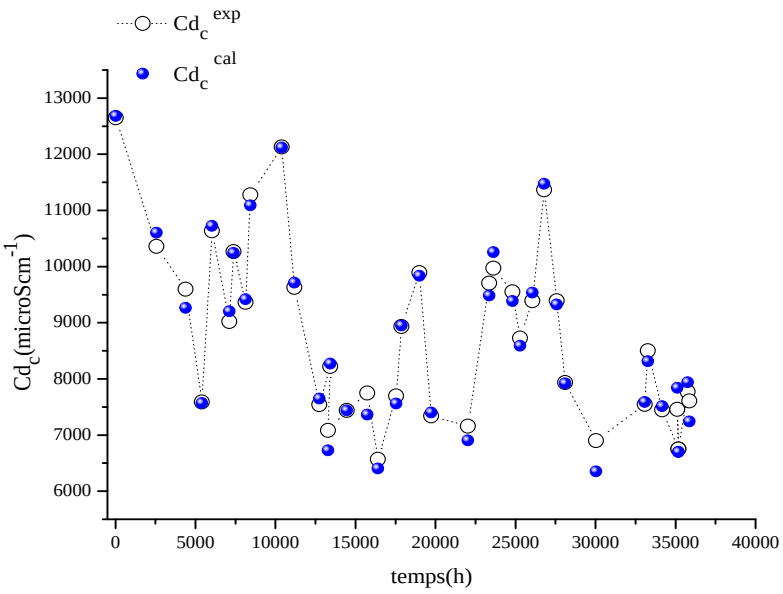


Figure 4.51. Conductivité de rejet calculée par le RNA optimisé avec la conductivité de rejet expérimentale pour toute la base de données.

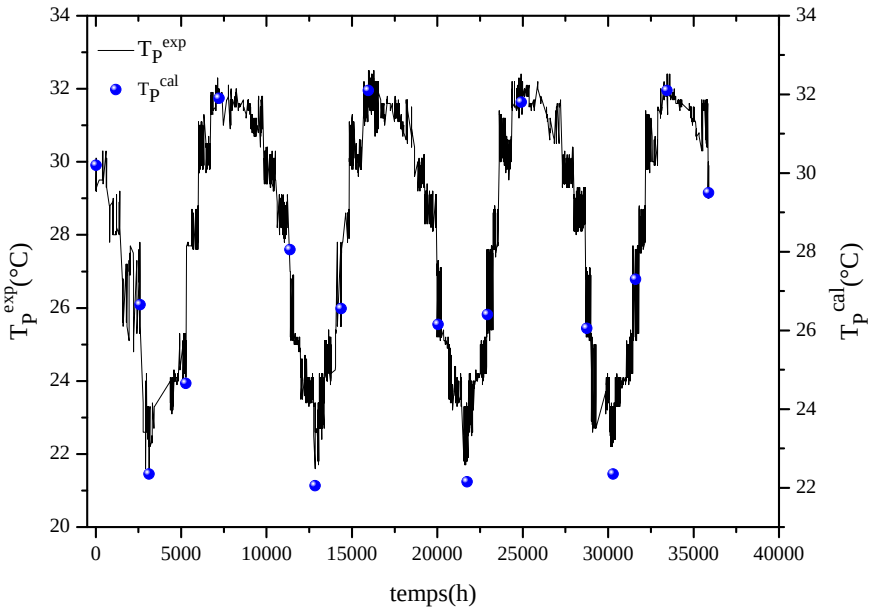


Figure 4.52. Validation des valeurs prédites de la température du perméat calculée par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimentale pour toute la base de données.

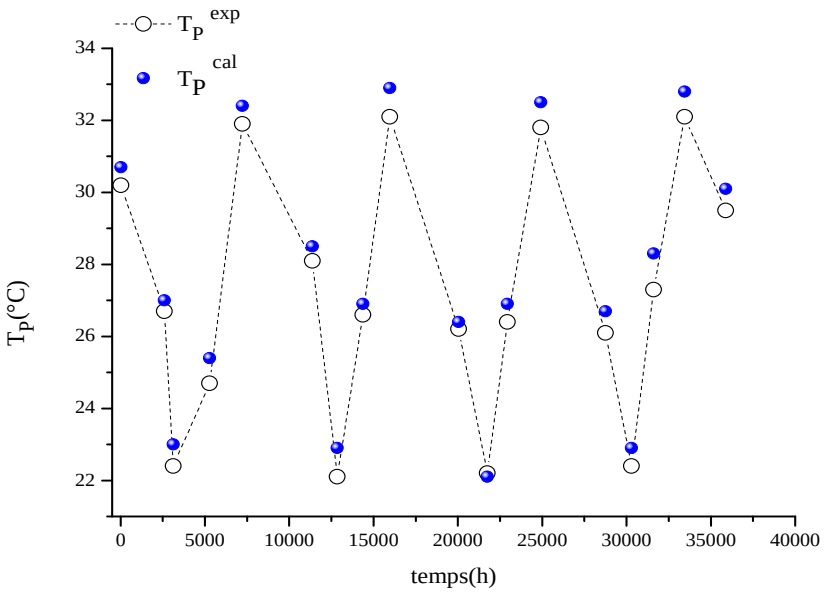


Figure 4.53. Température du perméat calculé par le RNA optimisé avec la température du perméat expérimental pour toute la base de données.

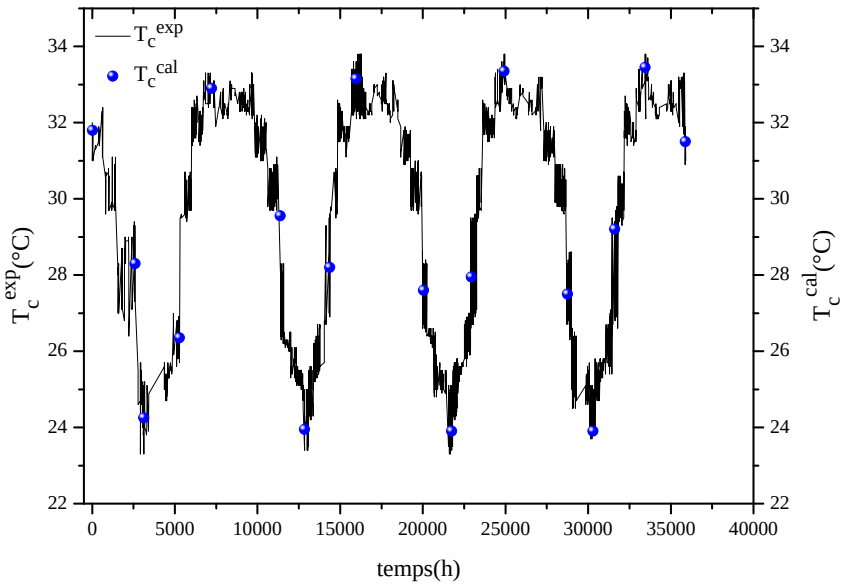


Figure 4.54. Validation des valeurs prédites de la température de rejet calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données.

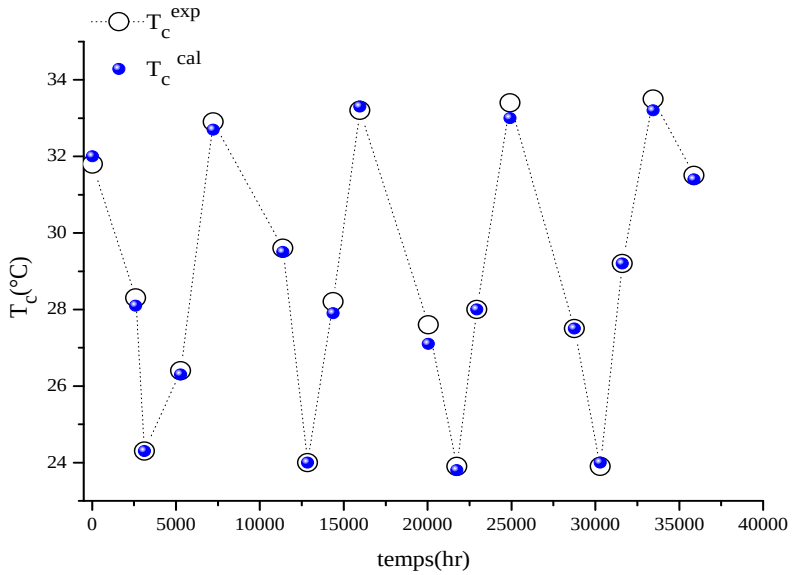


Figure 4.55. Température de rejet calculée par le RNA optimisé avec la température de rejet expérimentale pour toute la base de données.

Le tableau 4.5 représente une comparaison entre les résultats de la littérature prédits par le RNA et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé

Tableau 4.6. Comparaison entre les résultats de la littérature prédits par le RNA et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé

		P_P	P_c	Q_P	Cd_P	Cd_c	TDS_P	T_P	T_c	*TM*	*Inter.t.*	*Architecteur*
		Bars		m^3/h	μScm^{-1}		*ppm*	*°C*		/	/	/
Notre travail	***ERQM(%)***	1,75E-5	1,63E-5	***0,0387***	0,2909	0,0734	---	0,0036	0,004	2478	35896 h	{7 ;(25-27) ; 7}
	EAM	0,0002	0,0002	***0,0098***	0,0204	0,0135	---	0,0041	0,0043			
	ERAM(%)	0,0275	0,0284	***1,5833***	3,9562	2,0585	---	0,4715	0,5000			
	R²	0,9999	0,9999	***0,9905***	0,9875	0,9883	---	0,9986	0,9982			
Libotean et al. (2009)	EAM	---	---	0,82	---	---	---	---	---	650	906 h	{7;(5);1}
	R²	---	---	0,7	---	---	---	---	---			
Young Geun et al. (2009)	ERQM	---	---	0,006	---	---	---	---	---	200	350 jours	{5 ;(15) ; 2}
	R²	---	---	0,75	---	---	0,96	---	---			
Abbas et Al-Bastaki (2005)	ERQM	---	---	1,04	---	---	---	---	---	63	Nm	{3 ;(5) ; 1}
	ERAM(%)	---	---	1	---	---	---	---	---			
	R²	---	---	0,998	---	---	---	---	---			

Nm: Non **m**entionné,**''---'' :** Auteurs n'a pas utilisé ce paramètre, **Inter.t. : Inter**valle de **t**emps, **TM : T**ailles de **M**atrices de donnés.

4.9. Conclusion

Pour modéliser la performance du procédé de dessalement de l'eau par les membranes d'OI en amont d'une unité de production des ampoules injectable par **66** membranes d'osmose inverse partagées en **11** modules, chaque module comporte **6** membranes montées en deux étages. La base des données lors de cette étude comporte **2487×14** vecteurs de **7** entrées (le temps, pH, la pression, le débit, la conductivité, la température, le débit de $(NaPO_3)_6$) et **7** sorties (la température, la pression, le débit, la conductivité du perméat et la pression, la température, la conductivité du concentrât) à l'aide des RNA, on a opté pour un réseau de type **PMC** d'architecture **{7; (25, 27); 7}**. La détermination du nombre de neurones de la couche cachée ainsi que le choix des paramètres initiaux du réseau s'effectuent par tâtonnement. L'utilisation de l'interface graphique du logiciel MATLAB® nous a énormément facilité ces tâches. Les résultats obtenus sont satisfaisants, et l'erreur relative absolue maximale de test est inférieure à **0,46** ayant une capacité de d'interpolation acceptable. Les résultats des prédictions des modèles neuronales optimisés ont été comparés avec les résultats cités dans la littérature [Abbas et Al-Bastaki (2005), Libotean et al. (2009) et Young Geun et al. (2009)], obtenus par les modèles des RNA malgré le prolongement de la durée de vie de procédé et les paramètres de sorties avec les paramètres d'entrées du réseau neuronal.

Ces comparaisons montrent que le modèle neuronal obtenu possède une capacité de corrélation des données expérimentales supérieures à celles des modèles de la littérature. Ils possèdent également une très bonne tendance de prédiction d'interpolation. La technique des RNA est donc très bien adaptée pour la modélisation de ce type de processus.

Chapitre 5

Contribution à la modélisation neuronale des substances organiques par des membranes d'OI et NF

Chapitre 5

Contribution à la modélisation neuronale des substances organiques par des membranes d'OI et NF.

5.1. Introduction

Actuellement les chimistes exercent leur recherche principalement dans les thématiques de l'élimination ou de la transformation des MO naturelles, des polluants et micropolluants présents dans les eaux douces superficielles. Ces travaux, souvent couplés à un suivi de la désinfection visant à l'élimination des micro-organismes pathogènes ou à une approche toxicologique, portent sur des procédés non destructifs, comme l'adsorption et la rétention membranaire, et sur des procédés destructifs principalement par oxydation [Agenson et al. (2003)].

Les technologies membranaires, qui constitueront probablement le cœur de toutes unités de traitement d'eau de consommation dans les prochaines décennies, représentent l'exemple le plus révélateur des perspectives importantes de recherche dans ce domaine du traitement des eaux. Si la MF, l'UF et l'OI (pour le dessalement) sont des technologies de plus en plus utilisées, la NF apparue dans les années 90 reste encore un procédé peu répandu en traitement des eaux de consommation [Aptel (2008)].

Cette partie ait pour objectif de fournir un modèle exhaustive par le réseau neuronal dans le cas de la séparation des MO par les membranes d'OI et NF afin d'améliorer l'apprentissage de réseau neurone artificiel de séparation des MO par ces membranes, ou pour le moins de faire évoluer de méthodes spécifique de la relation structure activité (QSAR) combinée avec le réseau neuronal, en s'attachant à les rendre suffisamment précises et répétables pour obtenir des données expérimentales les plus fiables possibles en vue de leur utilisation pour la modélisation. Parallèlement, il a semblé souhaitable de s'interroger sur le modèle chimique de complexation le plus efficace pour représenter les MO par des paramètres facilement utilisables pour la simuler. De même, en tenant compte des logiciels d'optimisation de paramètres de complexation actuellement disponibles, la question s'est posée de développer un modèle spécifique pour le calcul de taux de la rétention, sur ce qui a déjà été mis au point pour des logiciels couramment utilisés tels que *HyperChem* et *Chem3D Ultra* (calculer le

moment dipolaire), *Molecular Modeling Pro* (calculer la taille moyenne de la molécule et la longueur moléculaire), …. etc [Yangali-Quintanilla et al. (2009 et 2010)].

Un modèle à base de réseau neurone artificiel dispose en plus d'un algorithme d'optimisation spécifique à l'étude des propriétés très hétérogènes des MO, nécessitant de ce fait d'être représentées par un nombre suffisamment important de paramètres.

Ces différents objectifs ont ainsi délimité ce travail de recherche, qui s'est attaché non pas à étudier un très grand nombre d'échantillons, mais plutôt à optimiser leur séparation par les membranes d'OI et NF. Il n'est donc pas étonnant que la proportion accordée à la modélisation et aux techniques d'analyse soit plus importante que celle décrivant leurs applications.

La modélisation de la séparation des MO par les membranes d'OI et NF rassemble une base de donnée comprend **265 MO** qui sont : les composés pharmaceutiques, pesticides, alcools, phénols et les solvants séparées par six membranes de NF et neuf membranes d'OI. Deux tiers des données utilisées dans l'apprentissage et un tiers pour la validation de la totalité de la base des données.

5.2. Recueil et sélection des données

Les données de mesures expérimentales de la séparation des MO sont le *SR*, deux paramètres descriptifs de la taille des molécules : *Eqwidth* (la taille moyenne de la molécule), *length* (la longueur moléculaire), sont rapportées, généralement, dans la littérature. Par contre le logarithme de la constante de dissociation eau-octanol (*log* K_{ow}) qui représente l'hydrophobicité des molécules organiques est déterminé à partir du site ''*the Syracuse Research Corporation (SRC) PhysProp database (http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm)*. Pour les deux types de membranes considérées, la source et le domaine des données utilisées pour la modélisation neuronale sont indiquées dans les tableaux 5.1 et 5.2.

Tableau 5.1. Principale source et domaine des données utilisées pour l'apprentissage et la validation du modèle de RNA le procédés d'OI et NF.

#	Nom	Log K_{ow}	Dipole (debye)	Length (nm)	Width (nm)	Depth (nm)	Eqwidth (nm)	Références
1	17-Estradiol	4.01	1.56	1.39	0.85	0.65	0.74	Yangali-Quintanilla et al. (2009), Kimura (2004)
2	2-(1H)-Quinoline	1.26	3.38	1.00	0.75	0.36	0.52	Yangali-Quintanilla et al. (2009), Kimura (2004)
3	2-(2-Butoxyethoxy)	0.56	1.41	1.61	0.54	0.52	0.53	Yoon et Lueptow (2005)
4	2,4-Dichlorophenol	3.06	0.40	0.92	0.74	0.35	0.51	Ozaki et Li (2002)
5	2-Ethoxyethanol	−0.32	0.41	1.00	0.54	0.52	0.53	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
6	2-Méthoxyethanol	−0.77	0.25	0.87	0.52	0.51	0.52	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
7	4-Chlorophenol	2.39	1.48	0.92	0.66	0.35	0.48	Ozaki et Li (2002)
8	Aminopyrine	1.00	3.19	1.27	0.81	0.66	0.73	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
9	Antipyrine	0.38	5.42	1.17	0.78	0.56	0.66	
10	Atrazine	2.61	3.43	1.26	1.00	0.55	0.74	
11	Bentazon	2.34	1.29	1.18	0.79	0.73	0.76	
12	Benzyl alcohol	1.10	1.46	0.90	0.67	0.42	0.53	Van der Bruggen et al. (1999), Ozaki et Li (2002)]
13	Bisphenol A	3.32	2.13	1.25	0.83	0.75	0.79	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Kimura(2004)
14	Bromoforme	2.40	1.00	0.69	0.65	0.48	0.56	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010)
15	Caféine	−0.07	3.71	0.98	0.87	0.56	0.70	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Kimura (2004)
16	Caprolactame	0.66	3.73	0.79	0.73	0.57	0.65	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Yoon et Lueptow (2005)
17	Carbamazépine	2.45	3.66	1.20	0.92	0.58	0.73	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Kimura (2004)
18	Tétrachlorure de carbone	2.83	0.30	0.64	0.64	0.57	0.60	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
19	Chloroforme	1.97	1.12	0.53	0.50	0.35	0.42	
20	Chlorotoluron	2.41	2.74	1.29	0.83	0.45	0.61	
21	Cyclophosphamide	0.63	4.50	1.12	0.98	0.63	0.78	
22	Diuron	2.68	1.12	1.31	0.76	0.42	0.56	
23	Estrone	3.13	3.45	1.39	0.85	0.67	0.76	
24	Ethanol	−0.31	1.55	0.64	0.52	0.51	0.52	
25	Ethylène glycol	−1.36	0.00	0.76	0.52	0.51	0.52	Ozaki et Li (2002)
26	Formaldéhyde	0.35	2.16	0.47	0.43	0.34	0.38	Yoon et Lueptow (2005)
27	Glucose	−3.24	2.23	0.94	0.79	0.71	0.75	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
28	Isopropanol	0.05	2.67	0.66	0.57	0.56	0.56	Van der Bruggen et al. (1999), Yoon et Lueptow (2005)
29	Isoproturon	2.87	2.40	1.42	0.69	0.63	0.66	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
30	Lindane	3.72	1.00	0.91	0.86	0.70	0.78	
31	Méthacétine	1.03	2.20	1.28	0.65	0.42	0.52	
32	Méthanol	−0.77	1.62	0.53	0.45	0.42	0.44	Van der Bruggen et al. (1999), Yoon et Lueptow (2005)
33	Méthyléthylcéton	0.29	2.74	0.72	0.62	0.56	0.59	Van der Bruggen et al.

34	Methylmetacrylate	1.38	1.81	0.88	0.66	0.42	0.53	(1999)
35	Métobromuron	2.38	0.11	1.34	0.75	0.50	0.61	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
36	Métoxuron	1.64	3.03	1.29	0.82	0.59	0.70	
37	Métronidazole	−0.02	6.30	0.93	0.90	0.48	0.66	
38	Monolinuron	2.30	0.30	1.22	0.73	0.65	0.69	
39	NAC standard	2.36	2.26	1.24	0.86	0.42	0.60	Kimura (2004)
40	Nitrobenzène	1.85	5.26	0.85	0.66	0.35	0.48	Van der Bruggen et al. (1999)
41	Nonylphénol	5.71	1.02	1.79	0.75	0.59	0.66	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010)
42	Pentoxifylline	0.29	4.78	1.52	0.94	0.70	0.81	
43	Perchloroéthene	3.40	0.11	0.78	0.77	0.45	0.59	
44	Phénacétine	1.58	4.05	1.35	0.69	0.42	0.54	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Kimura(2004)
45	Phénazone	0.38	4.44	1.17	0.78	0.56	0.66	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
46	Primidone	0.91	2.82	1.10	0.79	0.74	0.76	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010), Kimura (2004)
47	Simazine	2.18	0.01	1.37	0.85	0.48	0.64	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
48	Trichloroéthène	2.29	0.95	0.78	0.66	0.36	0.49	
49	Triéthylène glycol	−1.75	0.00	1.47	0.52	0.52	0.52	Ozaki et Li (2002)
50	Urée	−2.11	−1.68	0.67	0.56	0.34	0.43	Ozaki et Li (2002), Yoon et Lueptow (2005)

Les principaux types des membranes d'OI et NF avec les conditions expérimentales sont résumés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2. Liste des membranes et conditions expérimentales.

Nom de produit	Type	Fabricant	Concentration d'alimentation	pH	Références
NF-90	NF	Dow-Filmtec	6.5–100 g/L	7–8	Yangali-Quintanilla et al. (2009)
NF-200	NF	Dow-Filmtec	6.5–100 g/L	7–8	
XLE-440	LPRO	Dow-Filmtec	100 g/L	8	
LE-440	LPRO	Dow-Filmtec	100 g/L	8	
BW-440	RO	Dow-Filmtec	100 g/L	8	
RE-BLR	RO	Saehan	100 g/L	8	
NF-90	NF	Saehan	100 g/L	8	
UTC-70	LPRO	Toray	100 g/L	8	Yangali-Quintanilla et al. (2009,2010)
TS-80	NF	Trisep	2 g/L	7	
Desal-HL	NF	GE Osmonics	2 g/L	7	
ES-20	LPRO	Nitto Denko	10 mg/L	7	Ozaki et Li (2002)
NF-70	NF	Dow-Filmtec	200–400 mg/L	7	Van der Bruggen et al. (1999)
XLE-440	LPRO	Dow-Filmtec	100 g/L	8	Kimura (2004)
AK	LPRO	Desal-Osmonics	10 mg/L	7.5	Yoon et Lueptow (2005)
ESPA	LPRO	Hydranautics	10 mg/L	7.5	
ESNA	LPRO	Hydranautics	10 mg/L	7.5	

NF-90: **N**ano**F**iltration and **90:** Nominal Active Area (m^2), **XLE: E**xtra **L**ow **E**nergy, **LE: L**ow **E**nergy, **BW: B**rackish **W**ater, **UTC**: **U**ltra-**T**hin **C**omposite, **TS: T**ri**S**ep, **De**sal-**HL**: **De**sal –**H**ydrophi**L**ic, **ESPA: E**nergy-**S**aving **P**oly**A**mide, **ESNA**: **E**nergy **S**aving **NA**nofiltration, **LPRO: L**ow **P**ressure **R**everse **O**smosis, **RO**: **R**everse **O**smosis.

5.3. Choix des paramètres du réseau et apprentissage

La même procédure utilisée auparavant (chapitre 4) est utilisée pour la détermination des paramètres du RNA optimale.

Cependant, le RNA optimisé comporte une couche cachée. Le choix des paramètres de l'entrée et de sortie est déterminé d'après la littérature (figure 5.1) [Yangali-Quintanilla al., (2009 et 2010)].

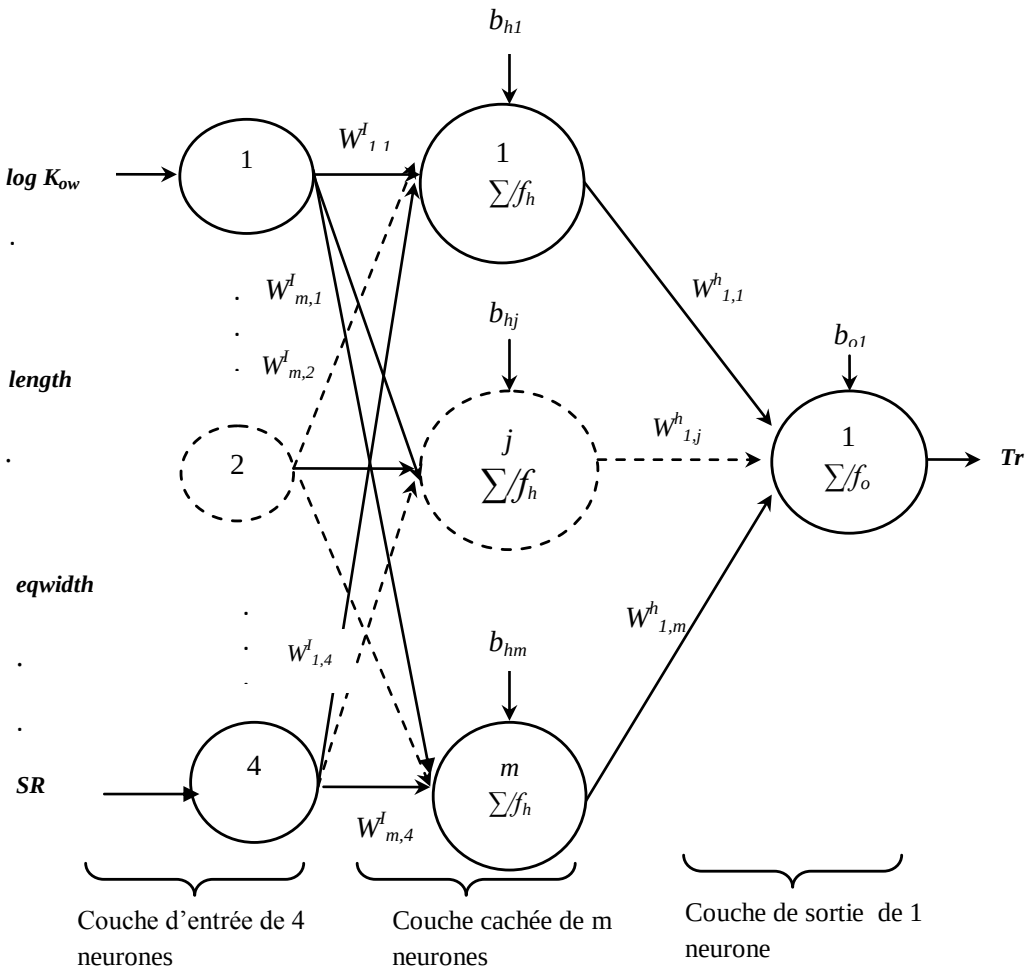


Figure 5.1. Schéma d'interconnexion des unités.

5.4. Normalisation des données

Les données de la séparation des substances organiques par les membranes d'OI et NF sont entre -3,24 et 99. En pratique, il est recommandé de normaliser les données d'entrée et de sortie du modèle dont les extrémités de l'intervalle doivent être très proches, cette technique permet une meilleure convergence du réseau [Ozel et Nadgir (2002)]. La fonction utilisée

pour la normalisation des différentes variables en MATLAB® est désignée par *premnmx*, la fonction inverse de dénormalisation est réalisée par la fonction *postmnmx*.

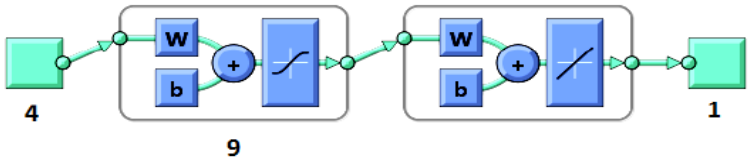
Le tableau 5.3 présente les données utilisées pour la normalisation et la dénormalisation des données de rétention des molécules organiques par les membranes d'OI et NF qui est effectuée par la méthode des minimums et des maximums.

Tableau 5.3. Minimums(Min) et maximums(Max) utilisés pour la normalisation et la dénormalisation des données.

	Log K_{ow}	***Length***	***Eqwidth***	***SR(%)***	***Tr***
Max	5,71	1,79	0,81	1	99
Min	-3,24	0,47	0,38	0,9	1

Le tableau 5.4 rassemble les détails du modèle neuronal optimisé pour la rétention des molécules organiques par les membranes d'OI et NF.

Tableau 5.4. Topologie du RNA optimisé pour la prédiction de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF calculée par le RNA optimisé avec la rétention des MO de la littérature.

Type du réseau	**Algorithme d'apprentissage**	**Couche Entrée**	**1ere couche Cachée**		**Couche Sortie**	
		Nb. de neurones	**Nb. de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nb. de neurones**	**Fonction d'activation**
FFNN- PS (Fonction ***newff*** *de* MATLAB®)	PS utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt. (Fonction ***trainlm*** *de* MATLAB ®)	4	9	Tangente hyperbolique (Fonction ***tansig*** *de* MATLAB ®)	1	Linéaire (Fonction ***purelin*** *de* MATLAB ®)
						

5.5. Validation

Pour évaluer la capacité prédictive de modèle neuronal, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire de sortie calculé par le RNA optimisé et de sortie cible (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation de la capacité

prédictive du RNA optimisé. La figure 5.2 montre la courbe de régression linéaire de taux de rétention calculé par le RNA optimisé avec le taux de rétention expérimental pour la phase de validation avec un vecteur de régression approchant de l'idéal [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de corrélation)] = [1, 0.019, 0.995].

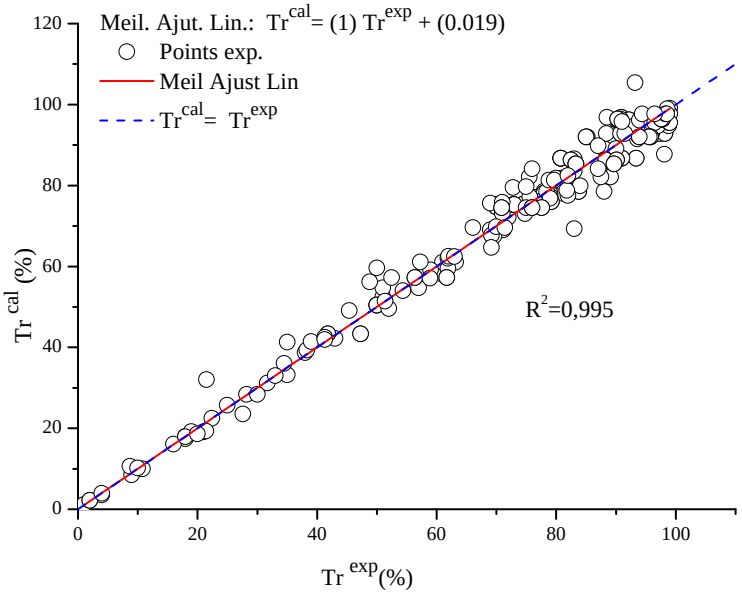


Figure 5.2. Courbe de régression linéaire de taux de la rétention de substances organiques par les membranes d'OI et NF calculée par le RNA optimisé avec le taux de la rétention de la littérature pour toute la base de données.

5.6. Analyse et comparaison

Les figures 5.3 à 5.7 montrent un excellent accord entre les données expérimentales de la littérature de taux de la rétention des MO (indiquées par des cercles vides) et les résultats de prédictions du modèle neuronal (indiquées par des marqueurs pleins), de tel sorte que les paramètres des entrées variées de façon non linéaire avec la sortie de RNA.

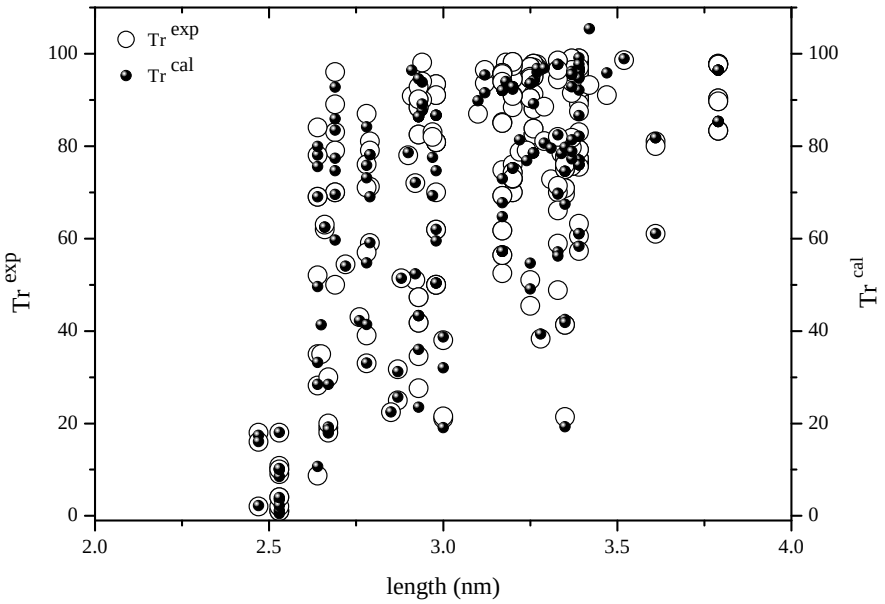


Figure 5.3. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction de length des MO.

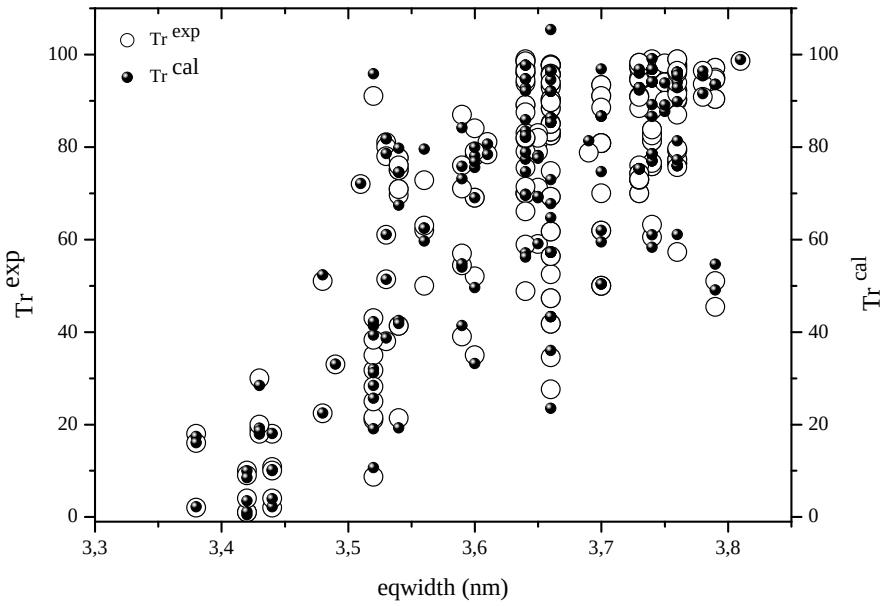


Figure 5.4. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction d'eqwidth des MO.

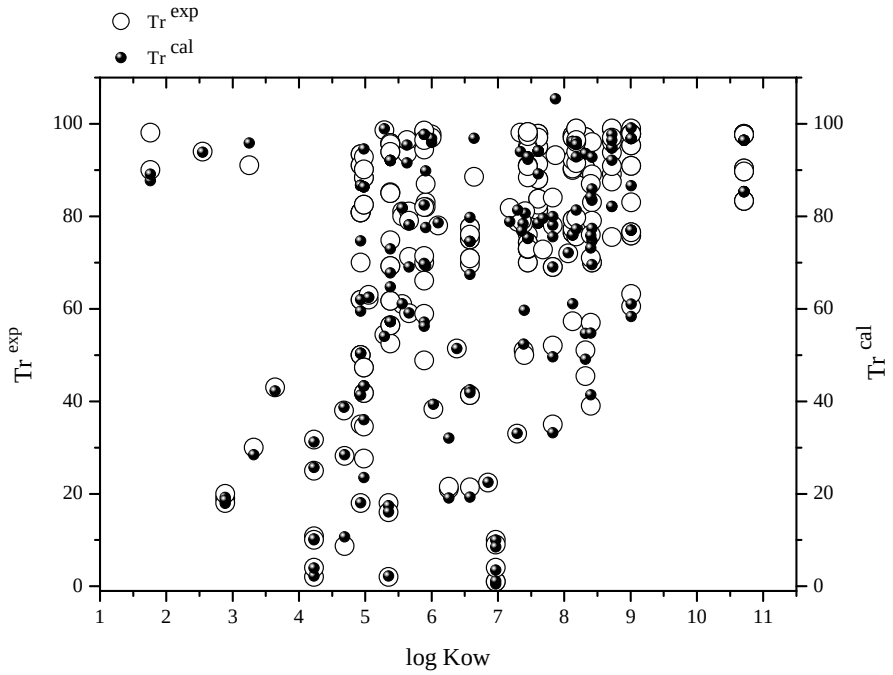


Figure 5.5. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction de log K_{ow} des MO

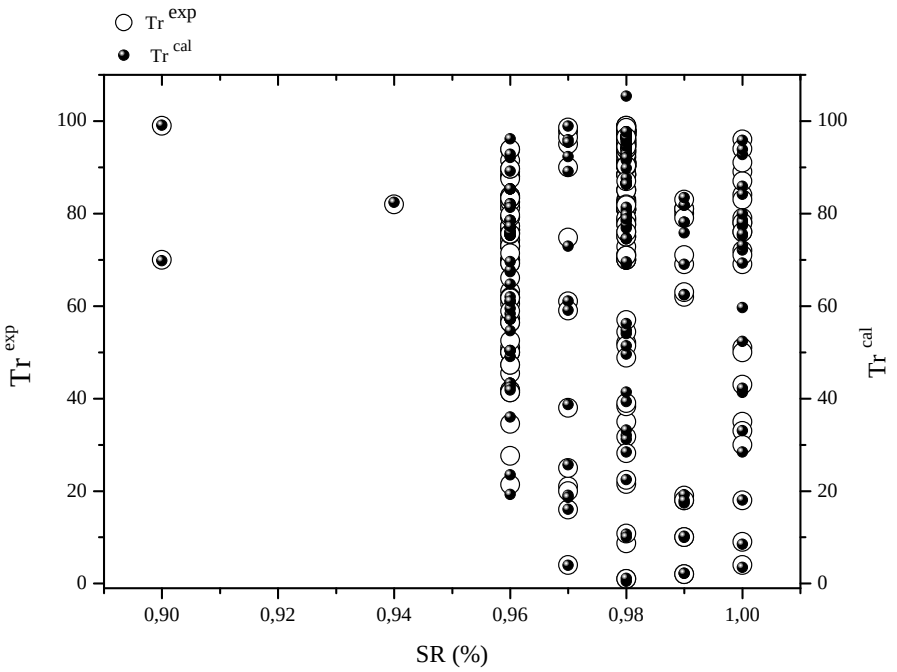


Figure 5.6. Comparaison entre le taux de rétention des MO calculées par RNA avec taux de rétention des MO calculées en fonction SR des membranes d'OI et NF.

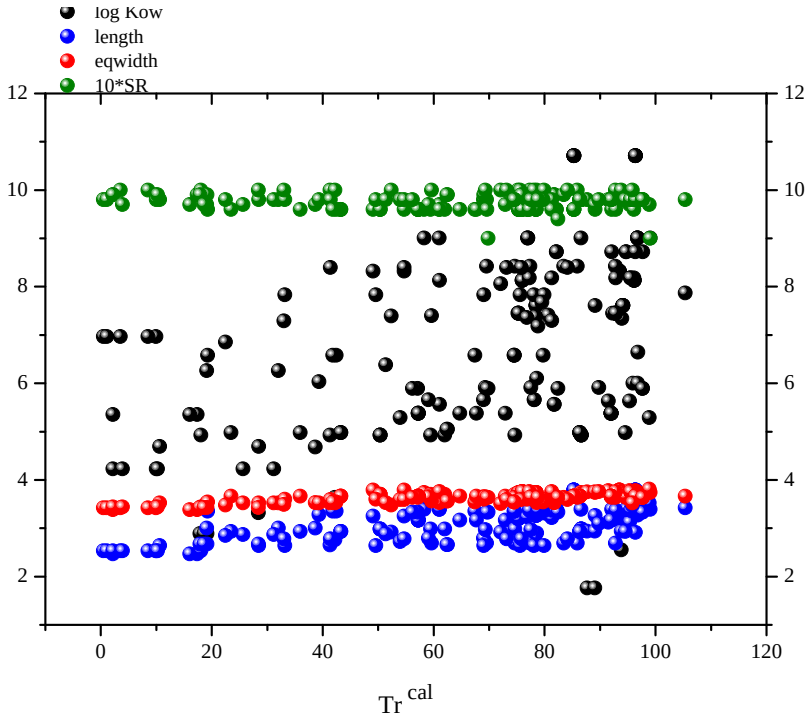


Figure 5.7. Taux de rétention des substances organiques calculé par RNA en fonction de log $K_{ow,}$ eqwith, length, SR pour toute la base de données.

L'analyse statistique des erreurs fréquemment calculées pour la sortie du RNA optimisé, (Tr) est résumée dans le tableau 5.5. Le meilleur modèle de réseau neuronal à déterminer donne un $\mathbf{R^2=0,995}$ avec une erreur relative absolue moyenne **0,76%.** Notre erreur est nettement inférieure aux résultats cités dans la littérature [Libotean et al. (2008) et Yangali-Quintanilla al. (2009, 2010)] et considérée généralement comme acceptable avec une base de données importante.

Tableau 5.5. Comparaison entre les résultats de la littérature [Yangali-Quintanilla et al. (2009 et 2010), Libotean et al. (2008)] et les résultats du présent travail prédits par le RNA optimisé lors de la rétention des MO par les membranes d'OI et NF.

	Notre travail	**Libotean et al. (2008) ;** la modélisation effectuée avec RNA et QSAR	**Yangali-Quintanilla et al. (2009) ;** la modélisation effectuée par RNA	**Yangali-Quintanilla et al. (2010) ;** la modélisation effectuée par QSAR
R^2	**0,9950**	0,98	0,97	0,75 et 0,84
EAM	**0,0326**	Nm	0,328	Nm
ERAM(%)	**0,7585**	70,9	4,56	Nm
Max ERAM	**0,0517**	Nm	8,074	Nm
Nombre des MO	**265**	50	161	106

Nm : Non mentionné

5.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une méthode permettant de traduire des calculs de taux de la rétention de **265** MO par six membranes de NF et neuf membranes d'OI en amont d'une unité de production industriel (concentration du soluté) et /ou en aval (traitement des effluents) pondérées sur le calcul des propriétés physicochimiques des MO (la taille moyenne de la molécule, la longueur moléculaire et *log* K_{ow}) et la propriété de la membrane dans la rétention des sels*(SR)* prise par la littérature. Le RNA optimisé de type **PMC** d'architecture **{4 ;(9) ; 1}** a été validé et il donne d'une part une corrélation adaptable avec un vecteur de régression approchant de l'idéal [**α** (pente), **β** (ordonnée à l'origine), **R^2** (coefficient de corrélation)] = **[1, 0.019, 0.995]** malgré que les bases des données étaient variées dans une gamme très large **[-3.24, 99]** et d'autre part une convergence rapide et calcule souhaitable avec une **Max ERAM = 0,05** (avec une augmentation de la taille des matrices des données par rapport aux travaux antérieurs [Libotean et al. (2008) et Yangali-Quintanilla al. (2009, 2010)]).

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Les modèles des réseaux neurones artificiels **(RNA)** ont finalement été appliqués pour la prévision de séparation des substances organiques et inorganiques par les membranes d'osmose inverse, et nanofiltration qui ont été abordé par d'autres chercheurs d'une façon réductible dont la taille de la base de données et les paramètres calculés ont données des résultats encourageants .

La recherche du réseau neurone optimal nécessite la confection d'un programme en langage MATLAB® comportant plusieurs boucles afin de tenir compte des paramètres constituant la topologie du réseau et un choix judicieux des paramètres d'entrées et de sorties afin d'augmenter la performance du réseau :

En effet, l'application de l'algorithme **LM-PMC** *(Levenberg Marquardt-Perceptrons multi couches)* dans la prédiction et l'étude de la performance des paramètres de procédés d'osmose inverse caractérisés par 66 membranes partagées en 11 modules lors de la séparation des molécules inorganiques en amont d'une unité de production des ampoules injectable (dessalement de l'eau saumâtre) par le RNA optimisé qui comporte deux couches cachées avec une architecteur composée de **{7;(25-27) ; 7},** un coefficient de corrélation globale de l'ordre de $\mathbf{R^2=0,997}$ qui est très proche de l'idéal, présente une amélioration satisfaisante démontrée par l'augmentation des paramètres de sorties à calculer *(la pression, le débit, la conductivité et la température du perméat, la pression, la température et la conductivité du concentrât)* par rapport aux résultats des autres recherches [Abbas et Al-Bastaki (2005), Libotean et al.(2009) et Young Geun et al. (2009)], de plus la précision ou l'écart obtenus est très faibles dont le maximum de l'erreur relative absolue **(Max ERAM)** est de l'ordre de **0,46**, cela est valable pour les différentes saisons même lors du colmatage des membranes. Ainsi, le RNA optimal présente une capacité d'interpolation observable.

L'introduction de l'algorithme de **LM-PMC** a contribué largement à l'apprentissage et la validation des données *(log K_{ow}, la taille moyenne de la molécule, la longueur moléculaire et le taux de rétention des sels par les membranes d'OI et NF)* de la rétention des molécules organiques *(molécules pharmaceutiques, endocrines, pesticides, phénols et solvants)* par six membranes de NF et neuf membranes d'OI en amont d'une unité de production industriel

(concentration du soluté) ou en aval (traitement des effluents). Le RNA optimisé **{4 ;(9) ; 1}** donne soit une corrélation adaptable avec un vecteur de régression approchant de l'idéal [**α** (pente), **β** (ordonnée à l'origine), $\mathbf{R^2}$ (coefficient de corrélation)] = **[1, 0.019, 0.995]** malgré que les bases des données étaient variées dans une gamme très large **[-3.24, 99]** soit une convergence rapide et calcule souhaitable avec une **Max ERAM = 0,05** (avec une augmentation de la taille des matrices des données par rapport aux travaux antérieurs [Libotean et al. (2008) et Yangali-Quintanilla al. (2009, 2010)]).

Donc le réseau neurone artificiel constitue un outil de modélisation convenable dans le cas de séparation des molécules organiques et inorganiques par les membranes d'OI et NF en amont et en aval d'une unité de production pharmaceutique qui permettra de réduire la défaillance des modèles classiques de modélisation avec une précision intéressante et pourra être mis à la disposition des managers en vue de l'élaboration des boucles de contrôle.

Perspectives

- L'utilisation des techniques hybrides évolutives qui combinent les RNA avec d'autres approches telles que le modèle de **solution-diffusion** dans le cas de séparation des substances inorganiques par les membranes d'OI/NF ou avec **QSAR/QSPR** dans le cas de séparation des substances organiques.
- L'utilisation de **logique floue** dans l'étude de la performance de ces types de procédés, s'il permet d'améliorer la prédiction.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. **Abbas A. et Al-Bastaki N., (2005)**, Modeling of an RO water desalination unit using neural networks, Chemical Engineering Journal 114, 139–143.
2. **Abdel-Jawad M., Al-Shammari S. et Al-Sulaimi J., (2002)**, Non-conventional treatment of treated municipal wastewater for reverse osmosis, Desalination 142: 11-18.
3. **Agenson K. O., Oh J. I. et Urase T., (2003)**, Retention of a wide variety of organic pollutants by different nanofiltration/reverse osmosis membranes: controlling parameters of process, Journal of Membrane Science 225 (1-2): 91-103.
4. **Aimar P., (2008),** Filtration membranaire (OI, NF, UF), Mise en œuvre et performances, J 2 793.
5. **Alkhatim H.S.**, **(1998)**, Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 119, 177-183.
6. **Al-Wazzan Y., Safar M., Ebrahim S., Burney N. et Mesri A., (2002)**, Desalting of subsurface water using spiral-wound reverse osmosis (RO) system: technical and economic assessment, Desalination 143 (1):21-28.
7. **Anselme C. et Jacobs E.P., (1996)**, Ultrafiltration, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill,88.
8. **Aptel P., (2008),** Filtration membranaire (OI, NF, UF), Applications en traitement des eaux, J 2 794.
9. **Aptel Ph. et Buckley C.A., (1996)**, Categories of membrane operations, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, P 24.
10. **Ardhaoui M., Cherichi H., Ognier S. et Ghoul M., (2003)**, Caractérisation des propriétés de surface des membranes de nanofiltration: développement d'un outil d'aide à la décision, Récents Progrès en Génie des Procédés 90 (SFGP 2003, St Nazaire): 32-39.
11. **Audinos R., (2008)**, Membranes semi-perméables, Membranes d'osmose inverse, K 362, Techniques de l'Ingénieur.
12. **Balannec B., Vourch M., Rabiller-Baudry M. et Chaufer B., (2004),** Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. Separation and Purification Technology 42 (2): 195-200.
13. **Belfort G., Davis R.H. et Zydney A.L., (1994)**, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, In: Journal of Membrane Science, no.96, P. 1-58.
14. **Belkacem M., Bensadok K., Refes A., Charvier P.M. et Nezzal G., (2008),** Water produce for pharmaceutical industry:role of reverse osmosis stage, Desalination 221, 298–302.
15. **Bellona C. et Drewes J. E., (2005)**, The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes, Journal of Membrane Science 249: 227-234.
16. **Bellona C., Drewes J. E., Xu P. et Amy G., (2004)**, Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review, Water Research 38: 2795-2809.
17. **Benahmed N., (2002)**, Optimisation de réseaux de neurones pour la reconnaissance de chiffres manuscrits isolés : sélection et pondération des primitives par algorithmes génétiques, Thèse de doctorat, Université de Québec.
18. **Berg P., Hagmeyer G. et Gimbel R., (1997)**, Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, Desalination 113: 205-208.
19. **Bernard G., (1996)**, Application de réseaux de neurones à la reconnaissance automatique de caractères manuscrits, Docteur en Sciences Appliquées, Faculté Polytechnique de Mons.
20. **Blayo F. et Verlesen M., (1996a)**, Les réseaux de neurones artificiels, Imprimerie des Presses Universitaires de France, Janvier -N° 42 092.
21. **Blayo F. et Verleysen M., (1996b)**, que sais-je ? Les réseaux de neurones artificiales, Presses Universitaire de France.

22. **Bodalo-Santoyo A., Gomez-Carrasco J. L., Gomez-Gomez E., Maximo-Martin F. et Hidalgo-Montesinos A. M., (2003)**, Application of reverse osmosis to reduce pollutants present in industrial water, Desalination 155: 101-108.
23. **Borsani R., Fazio M. et Ferrando B., (1996)**, Industrial water production by utilization of reverse osmosis and an evaporation plant, Desalination 108: 231-245.
24. **Bouamar M. et Ladjal M.**, (**2007)**, Système multicapteur utilisant les réseaux de neurones artificiels pour la surveillance des eaux potables, 4th International Conference: Sciences of Electronic, Technologies of Information and Telecommunications March 25-29, Tunisia.
25. **Bouranne, S., Fievet, P., Szymczyk, A., Samar M.H. et Vidonne, A., (2008**), Influence of operating conditions on the rejection of cobalt and lead ions in aqueous solutions by a nanofiltration polyamide membrane, Journal of Membrane Science, in press, available online.
26. **Boussahel R., Montiel A. et Baudu M., (2002)**, Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, Desalination 145: 109-114.
27. **Bouzidi A., (2006),** Méthode des réseaux de neurones pour le calcul des coefficients pertinents des phénomènes de transport: Viscosité, Conductivité et Diffusion moléculaire des gaz. Mémoire de Magister C.U. Médéa.
28. **Bowen W. R., Doneva T. A., Austin J. et Stoton G., (2002)**, The use of atomic force microscopy to quantify membrane surface electrical properties, Colloids and Surface A: Physicochem Eng.Aspects 201: 73-83.
29. **Burghoff H. G., Lee K. L. et Pusch W., (1980),** Characterization of transport across cellulose acetate membranes in the presence of strong solute-membrane interactions, Journal of Applied Polymer Science 25: 323-3477, cité par Williams 1999.
30. **Chäfer A. I., Pihlajamäki A., Fane A. G., Waite T. D. et Nyström M., (2004),** Natural organic matter removal by nanofiltration: effects of solution chemistry on retention of low molar mass acids versus bulk organic matter, Journal of Membrane Science 242: 73-85.
31. **Childress A. E. et Desmukh S. S., (1998),** Effects of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes, Desalination 118: 167-174.
32. **Childress A. E. et Elimelech M., (1996),** Effect of solution chemistry on the surface charge of polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 119: 253-268.
33. **Clever M., Jordt F., Knauf R., Räbiger N., Rüdebusch M. et Hilker-Scheibel R., (2000),** Process water production from river by ultrafiltration and reverse osmosis, Desalination 131, ([Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, 3-6 October 2000, Paris, France]): 325-326.
34. **Comerton A., Andrews R., Bagley D. et Chunyan H., (2008)**, The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties, Journal of Membrane Science 313, 323–335.
35. **Complexe d'antibiotique** de Médéa **(2011)**, service de traitement des eaux.
36. **Cornelissen E. R., Sijbers P., van den Berkmortel H., Koning J., De Wit A., De Nil F. et Van Impe J. F.,(2001)**, Reuse of leachate waste-water using Membior technology and reverse osmosis, Membrane Technology 2001 (136): 6-9.
37. **Corriou J.P., (1995)**, Les réseaux de neurones pour la modélisation et la conduite des procédés, Lavoisier Technique et Documentation, Paris.
38. **Coulibaly P., Anctil F. et Bobee B., (1999),** Prévision hydrologique par réseaux de neurones artificiels : état de l'art, CNRC Canada, Vol 26, 293-304.
39. **Danis P., (2003)**, Dessalement de l'eau de mer, Techniques de l'Ingénieur J 2700.
40. **Demuth H. B., Mark B. et Hagan M., (2007)**, ″Neural Network Toolbox 5 : User's Guide″, Guide d'utilisation des reseaux de neurones sur le logiciel MATLAB.
41. **Demuth H., Beale M. et Hagan M.**, **(2010)**,Neural Network Toolbox™ 6,User's Guide, © Copyright , by The MathWorks, Inc
42. **Desmukh S. S. et Childress A. E., (2001)**, Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry, Desalination 140: 87-95.

43. **Dickson J. M., Matsuura T., Blais P. et Sourirajan S., (1975)**, Reverse osmosis separations of some organic and inorganic solutes in aqueous solutions using aromatic polyamide membranes, Journal of Applied Polymer Science 19: 801-819.

44. **Dreyfus G., (2004),** Réseaux de neurones : méthodologie et application. Ed. Eyrolles.

45. **Dreyfus G., Martinez J. M., Samuelides M., Gordon M. B., Badran F., Thiria S. et Hérault L. (2002)**, Réseaux de neurones : Méthodologie et applications, Éditions Eyrolles, Paris.

46. **Espinasse B., (2003)**, Approche théorique et expérimental de la filtration tangentielle de colloïdes, Thèse de doctorat de l'université de Paul Sabatier, Toulouse III, Spécialité de Génie des procédés 8.

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

48. **Gosselin B., (1996)**, Application de réseaux de neurones artificiels à la reconnaissance automatique de caractères manuscrits, Thèse de Doctorat en Sciences Appliquées, Faculté Polytechnique de Mons.

49. **Gotor A. G., Perez Baez S. O., Espinoza C. A. et Bachir S. I., (2001),** Membrane processes for the recovery and reuse of wastewater in agriculture. Desalination 137 ([Conference on Desalination Strategies in South Mediterranean Countries, (September 11-13, 2000, Jerba, Tunisia)]): 187-192.

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

51. **Hansch C., Leo A. et Hoekman D., (1995)**, Exploring QSAR - Hydrophobic, Electronic, and Steric Constants, Washington DC, American Chemical Society.

52. **Hausmanns S., Laufenberg G., Kunz B., (1996),** Rejection of acetic acid and its improvement by combination with organic acids in dilute solutions using reverse osmosis. Desalination 104:95-98.

53. **Haykin S., (1994),** Neural Networks - A comprehensive Foundation Macmillan College Publishing Company, New York.

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

55. **Hirose M., Ito H., Kamiyama Y., (1996),** Effect of skin layer surface structures on the flux behavior of RO membranes. Journal of Membrane Science 121: 209-215.

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

57. **Http://earth.google.com,** consulté en Mai 2011**.**

58. **Hu J. Y., Ong S. L., Shan J. H., Kang J. B., Ng W. J., (2003)**, Treatability of organic fractions derived from secondary effluent by reverse osmosis, Water Research 37: 4801-4809.

59. **Jaccquet V., (1999)**, Déminéralisation par électrodialyse en présence d'un complexant application au lactoserum, Thèse de doctorat, Sciences des Agroressources, L'institut national polytechnique de Toulouse

60. **Jack L.B. et Nandi A.K., (2000)**, Genetic algorithms for feature extraction in machine condition monitoring with vibration signals, IEE Proceedings of Vision & Image Signal Processing 147, 205–212.

61. **Jack L.B. et Nandi A.K., (2002),** Fault detection using support vector machines and artificial neural networks, augmented by genetic algorithms, Mechanical Systems and Signal Processing 16, 373–390.

62. **Jain A.K., Mao J. et Mouhiudding K.M., (1996)**, Artificiel neural networks : a tutorial, IEEE, Vol 29, 31-44.

63. **Jonsson G. et Boesen C., (1975),** Water and solute transport trough cellulose acetate reverse osmosis membranes, Desalination 17: 145-165, cité par Williams 1999.

64. **Kaliszan R. et Markuszewski M. J., (2003)**, Studies on correlation between structure of solutes and their retention. Chemia Analityczna 48 (3): 373-395.

65. **Kamp Y. et Hasler M., (1990)**, Réseaux de neurones récursifs pour mémoires associatives, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Suisse.

66. **Kargol A., (2001)**, A mechanistic model of transport processes in porous membranes generated by

osmotic and hydrostatic pressure. Journal of Membrane Science 191: 61-69.

67. **Kastelan-Kunst L., Kosutic K. , Dananic V. et Kunst B., (1997)** , FT30 membranes of characterized porosities in the reverse osmosis organics removal from aqueous solutions , Water Research 31 (11),2878-2884.

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

69. **Kim T. H., Park C. et Kim S., (2005)**, Water recycling from desalination and purification process of reactive dye manufacturing industry by combined membrane filtration, Journal of Cleaner Production 13 (8): 779-786.

70. **Kimura K., Amy G., Drewes J. E. , Heberer T., Kimb T.-U. et Watanabe Y., (2003)**, Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products,endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes , Journal of Membrane Science 227, 113–121.

71. **Kimura K., Amy G., Drewes J. et Watanabe Y., (2003)**, Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. Journal of Membrane Science 221 (1-2): 89-101.

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

73. **Kimura K., Toshima S., Amy G. et Watanabe Y., (2004)**, Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes, Journal of Membrane Science 245, 71–78.

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

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

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

77. **Kiso Y., Sugiura Y., Kitao T. et Nishimura K., (2001b)**, Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 192(1-2):1-10.

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

79. **Kulkarni A., Han Y. et Hopfinger A. J., (2002),** Predicting caco-2 cell permeation coefficients of organic molecules using membrane-interaction QSAR analysis, Journal of Chemical Information and Computer Sciences 42 (2): 331-342.

80. **Kwak S.Y., Jung S. G. et Kim S. H., (2001),** Structure-motion-performance relationship of flux enhanced reverse osmosis (RO) membranes composed of aromatic polyamide thin films, Environnemental Science and Technology 35: 4334-4340.

81. **Li S. Z., Li X. Y. et Wang D. Z., (2004)**, Membrane (RO-UF) filtration for antibiotic wastewater treatment and recovery of antibiotics, Separation and Purification Technology 34: 109-114.

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

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

84. **Liew M. K. H., Tanaka S. et Morita M., (1995),** Separation and purification of lactic acid: fundamental studies on the reverse osmosis down-stream process, Desalination 101: 269-277.

85. **Lippmann R., (1987)**, An Introduction To Computing with Neural Nets IEEE ASSP Magazine, volume

4, n° 2 Avril, 4-22.

86. **Londsdale H., Merten U. et Riley R., (1965),** Transport properties of cellulose acetate osmotic Membranes, Journal of Applied Polymer Science 9: 1341, cité par Williams et al. 1999.

87. **Marty P., (1999),** Traitement des effluents par filtration membranaire. Industries Alimentaires et Agricoles: 50-55.

88. **Matlab® Mathematics**, **(2009)**, MathWorks, ©Copyright by The MathWorks, Inc

89. **Matsuura T. et Sourirajan S., (1971),** Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of alcohols, phenols, and monocarboxylic acids in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes, Journal of Applied Polymer Science 15: 2905-2927.

90. **Matsuura T. et Sourirajan S., (1972),** Physicochemical criteria for reverse osmosis separation of aldehydes, ketones and amines in aqueous solutions using porous cellulose acetate membranes, Journal of Applied Polymer Science 16: 1663-1686.

91. **Matsuura T., Blais P., Dickson J. M. et Sourirajan S., (1974),** Reverse osmosis for some alcohols and phenols in aqueous solutions using aromatic polyamide membranes, Journal of Applied Polymer Science 18: 3671-3684.

92. **Maurel A., (1993),** Techniques séparatives à membranes: osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, Techniques de l'Ingénieur, 1-24.

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

94. **Mavrov V. et Bélières E., (2000)**, Reduction of consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes. Desalination 131 (1-3): 75-86.

95. **Mazza C. B., Sukumar N., Breneman C. M. et Cramer S. M., (2001),** Prediction of protein retention in ion-exchange systems using molecular descriptors obtained from crystal structure. Analytical Chemistry 73 (22): 5457-5461.

96. **Mehdizadeh H., Molaiee-Nejad K. et Chong Y. C., (2005)**, Modeling of mass transport of aqueous solutions of multi-solute organics through reverse osmosis membranes in case of solute-membrane affinity Part 1. Model development and simulation, Journal of Membrane Science 267: 27-40.

97. **Merten U., (1966),** Transport Properties of osmotic membranes in: Desalination by reverse psmosis.Merten U. Cambridge, MA, MIT Press: 15-54, cité par Williams 1999.

98. **Morin Couallier E., Salgado Ruiz B., Lameloise M.-L. et Decloux M., (2006b)**, Usefulness of reverse osmosis treatment of condensates arising from concentration of distillery vinasses.Desalination 196: 306-317.

99. **Mouraud A., (2009)**, Approche distribuée pour la simulation événementielle de réseaux de neurones impulsionnels,thèse de doctorat en Informatique de l'Université des Antilles et de la Guyane, 6.

100. **Nghiem L. D., Schäfer A. I. et Waite T. D., (2002)**, Adsorptive interactions between membranes and trace contaminants, Desalination 147: 269-274.

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

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

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

104. **Ozaki H., Li H., (2002)**, Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane, Water Res. 36, 123–130.

105. **Ozel T. et Nadgir A., (2002)**, Prediction of flank wear by using back propagation neural network modeling when cutting hardened H-13 steel with chamfered and honed CBN tools, International Journal of Machine Tools & Manufacture, Vol. 42, 287-297.

106. **Peri C., Battisti P. et Setti D., (1973),** Solute transport and permeability characteristics of reverse osmosis membranes, Lebensmittel Wissenschaft und -Technologie 6 (4): 127.

107. **Pontalier P. Y., Ismail A. et Ghoul M., (1999)**, Specific model for nanofiltration, Journal of Food Engineering 40: 145-151.

108. **Pontalier P.Y., Ismail A. et Ghoul M., (1995)**, Étude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration, Cahier scientifique IAA, 112, 642-646.

109. **Pontié M. et coll., (2001)**, Les techniques séparatives à membranes, Théorie, applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité ,212.

110. **Redondo J. A., (2001)**, Brackish-, sea- and wastewater desalination, Desalination 138: 29-40.

111. **Remigy J .C., (2008)**, Filtration membranaire (OI, NF, UF), Technique d'ingénieur, J 2 791.

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

113. **Rivals I., (1996)**, Les réseaux de neurones formels pour le pilotage de robots mobiles, Revue de l'association amicale des ingénieurs SUPÉLEC, No. 178, septembre-octobre.

114. **Rumelhart D. E. et McClelland J. L., (1988)**, Parallel Distributed Processing Vol. 1,Massachusetts: MIT Press, 547.

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

116. **Soltanieh M. et Sahebdelfar S., (2001),** Interaction effects in multicomponent separation by reverse osmosis, Journal of Membrane Science 183 (1): 15-27.

117. **Sourirajan S., (1970)**, Reverse Osmosis, London, Logos Press limited.

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

119. **Straatsma J., Bargeman G., van der Host H. C. et Wesselingh J. A., (2002)**, Can nanofiltration be fully predicted by a model, Journal of Membrane Science 198: 273-284.

120. **Termokimik corporation, (1983)**, Spécification technique, Installation de traitement de l'eau d'alimentation, 24.069/B, Impianti procedimenti industrieli S.P.A Milano, Usine Pharmaceutique de Médéa,Volume 4 .

121. **Tödtheide V., Laufenberg G. et Kunz B., (1997),** Wastewater treatment using reverse osmosis: real osmotic pressure and chemical functionality as influencing parameters on the retention of carboxylic acids in multicomponent systems, Desalination 110 (3): 213-222.

122. **Van der Bruggen B., Braeken L. et Vandecasteele C., (2002b)**, Evaluation of parameters describing flux decline in nanofiltration of aqueous solutions containing organic compounds, Desalination 147 (1-3): 281-288.

123. **Van der Bruggen B., Schaep J., Wilms D. et Vandecasteele C., (1999)**, Influence of molecular size,polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. Journal of Membrane Science 156: 29-41.

124. **Van der Bruggen B., Schaep J., Maes W., Wilms D. et Vandecasteele C., (1998)** , Nanofiltration as a treatment method for the removal of pesticides from ground waters, Desalination 117(1-3), 139-147.

125. **Weinfeld M., (1995)**, Réseaux de neurones, Techniques de l'ingénieur, H 1990.

126. **Weissbrodt J., Manthey M., Ditgens B., Laufenberg G. et Kunz B., (2001)**, Separation of aqueous organic multi-component solutions by reverse osmosis - development of a mass transfer model, Desalination 133 (1): 65-74.

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

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

129. **Wong J. M., (2000),** Testing and implementation of advanced wastewater reclamation and recycling system in a major petrochemical plant, Water Science and Technology 45 (5-6): 23-27.

130. **Yangali-Quintanilla V., Anwar S. , McConville M., Kennedy M. et Amy G., (2010)**, A QSAR model for predicting rejection of emerging contaminants (pharmaceuticals, endocrine disruptors) by nanofiltration membranes, water research 44, 373–384

131 **Yangali-Quintanilla V., Verliefde A., Kime T.-U., Sadmani A., Kennedy M. et Amy G., (2009)**, Artificial neural network models based on QSAR for predicting rejection of neutral organic compounds by polyamide nanofiltration and reverse osmosis membranes, Journal of Membrane Science 313 , 23–43.

132. **Yoon Y. et Lueptow R., (2005)**, Removal of organic contaminants by RO and NF membranes, Journal of Membrane Science 261, 76–86.

133. **Young G. L., Yun S. L., Jong J. J., Sangho L., Dae R. Y., In S. K., Joon H. K., (2009),** Artificial neural network model for optimizing operation of a seawater reverse osmosis desalination plant, Desalination 247, 180– 89.

134. **Zhao Y. et Taylor J. S., (2005)**, Incorporation of osmotic pressure in an integrated incremental model for predicting RO and NF permeate concentration, Desalination 174: 145-159.