

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI Mokhtar-Annaba University
Université BADJI Mokhtar-Annaba



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences de l'ingénieur
Département de Génie des Procédés

Année 2008

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN GENIE DES PROCEDES

Thème

**APPLICATION DES RESEAUX DE NEURONES POUR
PREDIRE LE RENDEMENT DE L'EXTRACTION
LIQUIDE- LIQUIDE DU PHENOL**

Option : Génie chimique

Par :

MESSIKH Nabil

Directeur de thèse : M.H. Samar

Pr Université de Annaba

Devant le jury

Président : R. KHERRAT
Examineurs : K. BELMOKRE
M.S. MADJRAM
N. GUERRAF

Pr Université de Annaba
Pr Université de Skikda
Pr Université de Skikda
M.C Université Oum Elbouaghi

Remerciements

Je remercie tout d'abord le Pr M.H.Samar pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse, pour m'avoir guidé tout au long de ces années de thèse, pour ses critiques, ses conseils très précis sur mes travaux de recherche et pour avoir relu, corrigé et commenté très soigneusement ce manuscrit. J'espère qu'il trouve dans cette thèse l'expression de mon profond respect.

J'adresse également mes remerciements au Pr : *R.KHERRAT* pour avoir accepté d'être le président du jury.

Je remercie le Pr : *K.BELMOKRE*, le Pr : *M.S.MADJRAM* et le M.C : *N.GUERRAF* pour leurs participations au jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à M^{me} *SABAH MESSIKH* et Mr *LOTFI MESSIKH* pour leurs aides efficaces.

Enfin, j'exprime mes plus profonds remerciements à mes parents, à ma femme, à toute ma grande famille et à tous mes enseignants sans exception, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Un grand merci à tous !

Dédicace

A mes parents (Ahmed et Fatiha)

A ma femme et mes enfants (Roumaïssa et ...)

A mes frères et soeurs

A tous mes enseignants sans exception

A tous mes amis (Salim, Fares...)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : POLLUTION PHENOLIQUE	05
I.1. Introduction	05
I.2. Pollution	05
I.2.1. Définition	06
I.2.2. Mode de la pollution	06
I.2.2.1. Pollutions accidentelles	06
I.2.2.2. Pollutions diffuses	06
I.2.2.3. Pollution anthropique	06
I.2.3. Types de la pollution	06
I.2.3.1. Pollution chimique	07
I.2.3.2. Pollution physique	07
I.2.3.3. Pollution microbiologique	07
I.3. Composés aromatiques	07
I.3.1. Phénol- ses propriétés et son importance	07
I.4. Propriétés physico-chimiques	08
I.5. Origine et utilisations	09
I.5.1. Utilisation	09
I.5.2. Origine	09
I.6. Principales sources d'exposition	09
I.7. Principe de production	10
I.8. Pathologie et toxicologie	10
I.8.1. Notions de toxicité	10
I.8.2. Hommes et mammifères	11
I.8.3. Végétaux	11
I.9. Comportement dans l'environnement	11
I.9.1. Milieu aquatique	11
I.9.2. Atmosphère	11
I.9.3. Sols	11

I.9.4.Dégradation	12
I.10.Chaîne alimentaire	12
I.11.Conservation	12
I.12.Traitement d'élimination du phénol	13
I.12.1.Méthodes non destructives	13
I.12.1.1.Isolation des produits toxiques	14
I.12.1.2.Séparation des produits toxiques	14
I.12.2.Méthodes destructives	15
I.13. Travaux de recherche déjà réalisés sur l'élimination du phénol	16
I.14.Conclusion	24
Chapitre II : Extraction liquide - liquide	26
II.1-Introduction	26
II.2-Principe	27
II.3. Processus de l'extraction	29
II.4. Coefficient de distribution	30
II.5.Aspects cinétiques	30
II.6. Equilibres liquide-liquide	31
II.7. Classification des différents systèmes d'extraction	32
II.7.1. Extraction par échange de cations	32
II.7.2. Extraction par échange d'anions	32
II.7.3. Extraction par chélation	33
II.7.4. Extraction par solvation	33
II.8.Synergisme	34
II.9. Propriétés	35
II.9.1. Propriétés de l'extractant	35
II.9.2. Propriétés du diluant	36
II.10. Mécanismes d'extraction	37
II.11. Modélisation du transfert de masse dans le cas des interfaces liquide-liquide	40
II.11.1.Théorie du double film	40

II. 11.2.Théorie de la couche limite turbulente	42
II. 11.3.Modèle de Higbie	43
II. 11.4.Modèle de Davies	43
II.12.Etudes déjà réalisées concernant l'élimination du phénol par extraction liquide-liquide	44
II.13 .Conclusion	46
CHAPITRE III : Les réseaux de neurones	47
III.1.Introduction	47
III.2.Historique	47
III.3. Principes des réseaux de neurones	49
III.3.1. modèle de neurone	49
III.4.Architecture des réseaux de neurones	50
III.4.1 Principes	50
III.4.2.Les réseaux de neurones bouclés	51
III.4.3.Les réseaux de neurones non bouclés	51
III.5.Etude d'un modèle neuronique : Le Perceptron multicouches	52
III.5.1.Historique du modèle	52
III.5.2.Présentation du modèle	53
III.5.2.1.Couche d'entrée	53
III.5.2.2.Couches cachées	53
III.5.2.3.Couche de sortie	53
III.6. Construction d'un modèle	54
III.6.1. Construction de la base de données et choix des échantillons	54
III.6.2. Définition de la structure du réseau	55
III.6.2.1.Nombre de couches cachées	56
III.6.2.2.Nombre de neurones cachés	56
III.6.3. Apprentissage	57
III.6.3.1.Type d'apprentissage	57
a- Apprentissage supervisé	57
b- Apprentissage renforcé	58

c- Apprentissage non supervisé	58
III.6.4. Validation	59
III.7. Avantage et limites des réseaux de neurone	59
III.7.1. Avantages des réseaux de neurones	60
III.7.2. Limites des réseaux de neurones	61
III.8. Organigramme de construction d'un modèle neuronal	61
III.9. Application des réseaux de neurones dans les procédés chimiques	63
III.10. Conclusion	65
Chapitre IV : Optimisation des paramètres d'extraction	66
IV.1. Introduction	66
IV.2. Produits	66
IV.2.1. Extractant Tributyl de phosphate (TBP)	66
IV.2.2. Diluant (Heptane)	68
IV.3. Appareillage et Méthodes Analytiques	69
IV.4. Extraction liquide-liquide	69
IV.5. Optimisation des paramètres de l'extraction liquide-liquide	70
IV.5.1. Mode opératoire	71
IV.5.2. Influence du temps d agitation (t_{ag})	71
IV.5.3. Influence de La concentration de l'extractant (TBP)	72
IV.5.4. Influence du rapport O/A	73
IV.5.5. Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag})	74
IV.5.6. Influence de la température (T)	75
IV.5.7. Influence du pH	76
IV.6. Conclusion	77
IV.7. Désextraction	78
IV.7.1. Mode opératoire	78
IV.7.2. Influence du rapport O/A	78
IV.7.3. Influence de la concentration de la solution basique [NaOH]:	79
IV.7.4. Influence du temps d agitation (t_{ag})	80
IV.7.5. Influence de la vitesse d agitation (V_{ag})	82

IV.8. Conclusion	83
IV.9. Elaboration du modèle physico-chimique	84
IV.9.1. Hypothèses et Mécanismes d'Extraction	84
IV.9.2. Elaboration du Modèle	85
IV.9.3. Détermination des paramètres du modèle :	87
IV.9.3.1. Calcul de la concentration en extractant libre $[E]$	87
IV.9.3.2. Calcul de la concentration du complexe $[\overline{ROHE}]$ en phase organique	88
IV.9.3.3. Calcul de la concentration des molécules non-dissociées en phase aqueuse	89
IV.9.3.4. Coefficient de partage physique D_{phy}	89
IV.9.3.5. Calcul du coefficient de partage physique	91
IV.9.3.6. Calcul du constant d'extraction chimique k_{exp}	90
IV.9.4. Calcul du nombre de solvation n et p	92
IV.9.4.1. Détermination de n	93
IV.9.4.2. Détermination de p	94
IV.10. conclusion :	95
CHAPITRE V : MODELISATION DES RENDEMENTS D'EXTRACTION ET DE DESEXTRACTION PAR LES RESEAUX DE NEURONES	96
V.1. Problématique de la modélisation	96
V.2. Modèles des réseaux de neurones	98
V.2.1. Modèles PMC	99
V.3. Détermination des paramètres des modèles	101
V.3.1. Choix de l'architecture et de la méthode d'estimation	101
V.3.2. Traitement d'estimation du modèle	102
V.3.2.1. Méthodes des moindres carrés	102
V.3.2.2. Méthodes bayésiennes	103
V.4. Analyse par les modèles des réseaux de neurones	104
V.4.1. Optimisation des paramètres d'extraction	106
V.4.1.1. Apprentissage du modèle	106

SOMMAIRE

V.4.1.2. Application du modèle	108
V.4.1.3. Maximisation du rendement d'extraction	112
V.4.2 Optimisation des paramètres de désextraction	113
V.4.2.1. Apprentissage du modèle	114
V.4.2.2. Application du modèle	118
V.4.2.3. Maximisation du rendement de désextraction	121
V.5 Conclusion	122
CONCLUSION GENERALE	123
ANNEXES	
BIBLIOGRAPHIE	

Résumé

Application de réseaux de neurones pour prédire le rendement d'extraction liquide- liquide du phénol

Le phénol et ses dérivées sont des substances toxiques, présentes dans les eaux industrielles provenant de la fabrication de la peinture, du papier, des plastiques, de la pétrochimie et de la transformation des bois.

Des chercheurs se sont focalisés sur l'étude de la récupération du phénol et de ses dérivées à partir des solutions aqueuses par plusieurs techniques.

La technique utilisée dans ce travail est l'extraction liquide-liquide, technique courante de l'industrie chimique qui est basée sur le transfert de matière entre deux liquides non ou partiellement miscibles. Cette technique est considérée comme une solution adéquate pour l'élimination des substances organiques.

Dans la première partie, consacrée à l'optimisation du procédé de l'extraction liquide-liquide, nous avons évalué les valeurs des facteurs influençant sur cette technique, à savoir la concentration de l'extractant (Tributyl de phosphate), le rapport de la phase organique sur la phase aqueuse (O/A), le temps d'agitation, la vitesse d'agitation et le pH de la solution aqueuse, donnant un meilleur rendement d'extraction du phénol.

Ensuite, on passe à la deuxième étape complémentaire qui est la dés extraction. Cette étape consiste à régénérer la phase organique afin de la débarrasser totalement ou partiellement du phénol.

Nous avons étudié l'évolution du rendement de la dés extraction en fonction des paramètres suivants :

- Le rapport de la phase organique sur la phase aqueuse.
- Le temps d'agitation.
- La vitesse d'agitation.
- La concentration de la soude NaOH en phase aqueuse.

La deuxième partie consiste à élaborer un modèle physico-chimique pour représenter les équilibres à l'interface liquide-liquide. Ce modèle nous a permis de conclure que la valeur du coefficient de partage physique est plus faible devant celle du coefficient de partage chimique (le phénomène de diffusion du phénol en phase organique reste un phénomène négligeable devant l'extraction par l'extractant).

Et enfin pour mieux prédire le rendement de l'extraction liquide-liquide, nous avons appliqué un modèle de réseaux de neurones appelé le Perceptron Multi Couches (PMC) capable de modéliser la fonction non linéaire du rendement de l'extraction liquide-liquide et de régénération du solvant.

Mots clés : Extraction liquide-liquide, Phénol, TBP, Réseaux de neurones (PMC)

Abstract

APPLICATION OF NEURAL NETWORK TO THE YIELD PREDICTION OF PHENOL LIQUID-LIQUID EXTRACTION

Phenol and its derivatives are toxic substances existing in industrial waters resulting from the fabrication of paint, paper, plastics, petro-chemistry and wood transformation. A great deal of interest is shown, by several research groups, in the phenol recuperation and its derivatives from aqueous solutions via several techniques.

In this work, we use the liquid-liquid extraction technique which is commonly adopted in chemical industry. This technique, based on matter transfer between two non- or partially-miscible liquids, is considered as an adequate solution for the elimination of organic solutions.

In the first part, dealing with the optimization of the liquid-liquid extraction process, we evaluated the values of the parameters affecting this technique, i.e., extracting concentration (phosphate tributyl), ratio of organic/aqueous phases (O/A), agitation time, agitation velocity and the pH of the aqueous solution, giving a better yield of phenol extraction. Then, the complementary step concerns the back-extraction (regeneration); it consists of generating the organic phase in order to eliminate totally or partially phenol. We investigated the yield evolution of back-extraction as a function of the following parameters: (i) O/A ratio, (ii) agitation time, (iii) agitation velocity and (iv) NaOH concentration in aqueous phase.

The second part consists of elaborating a physico-chemical model to present the equilibriums of liquid-liquid interfaces. Such a model, allowed us to conclude that the value of the physical dividing coefficient is weaker than the chemical dividing coefficient due to the fact that diffusion phenomenon of phenol in organic phase is negligible when compared to extraction.

Finally, for a better yield prediction of liquid-liquid extraction, we applied the neuron network model MLP (Multi Layer Perception) that is able to simulate the non-linear function of liquid-liquid extraction and solvent regeneration.

Keywords: *Liquid-Liquid Extraction; Phenol, TBP, Neural Network (MLP)*

ملخص

يعتبر الفينول و مشتقاته مواد سامة توجد في المياه الصناعية و هذه المواد تنتج من صناعة الطلاء،الورق،البلاستيك،تحويل الخشب و البيتروكيميااء .
مجموعة من الباحثين في هذا المجال أولوا اهتماما كبيرا لعملية إسترجاع الفينول و مشتقاته من المحاليل المائية باستعمالهم لتقنيات عديــــــــــــة.

في عملنا هذا استعملنا تقنية الإنتزاع سائل- سائل و هي هامة في الصناعة الكيماوية. هذه التقنية تعتمد أساسا على نقل المادة بين سائلين غير ممزوجين أو ممزوجين جزئيا و هي تعتبر حلا كافيا لإزالة المواد العضويــــــــــــة.

الجزء الأول من عملنا مخصص لأمثلية عملية الإنتزاع سائل- سائل، حيث قمنا بتقدير قيم العوامل التي تؤثر على هذه العملية و هي: تركيز (TBP)، نسبة الطور العضوي /الطور المائي(O/A)، زمن التهيج، سرعة التهيج و pH المحلول المائي. و هذه العملية مكنتنا من الحصول على مردود أفضل لإنتزاع الفينول.
ثم تطرقنا الى الخطوة المكلمة و هي استرجاع الفينول من الطور العضوي،حيث قمنا بدراسة تطور مردود استرجاع الفينول من الطور العضوي بدلالة العوامل التاليــــــــــــة:

- نسبة الطور العضوي/الطور المائي.
- زمن التهيج
- سرعة التهيج.
- تركيز هيدروكسيد الصوديوم NaOH في الطور المائي.

الجزء الثاني يشمل توسع لنموذج فيزيائي كيميائي لتقديم توازنات الوصلات السائلة-السائلة. هذا النموذج سمح لنا باستنتاج أن انتزاع الفينول يتم بطريقة كيميائية.
أخيرا، للحصول على أفضل مردود طبقنا نموذج شبكة عصبية اصطناعية (PMC) قادر على تمثيل الدالة اللاخطية لمردود عملية الإنتزاع سائل- سائل.

الكلمات المفتاحية:الإنتزاع سائل-سائل،الفينول،الشبكة العصبية الإصطناعية.

Abréviations et Symboles

ARB	Algorithme de régularisation de Bayés
ARP	Algorithme de rétropropagation
CAG	Charbon actif granulé
CG	Chromatographie à phase gazeuse
COIM	Complexe organo- inorgano monotorillonite
COT	Carbone organique total
DDP	Diamant dopé au bore
DIPE	Diisopropyl d'éther
IR	Infra rouge
MIBK	Méthylisobutyl cétone
OPOD	Octanoyl pyrrolidine
PIB	Polyisobutylène
PMC	Perceptron multi-couches
QH	Hydroquinone
RBF	fonction radiale de base
SMRA	Système membrane de récupération aromatique
SND	Solvant non dispersif
TBP	tributyl de phosphate
TF	Transformée de Fourier

Symboles

A	Volume de la phase aqueuse (ml)
D	Constante de distribution
E	Efficacité (%)
f	Alimentation
f(x)	Fonction d'activation
M	Nombre de PMC dans le comité
N	Nombre de neurones dans la couche cachée
n	Nombre de moles

O	Volume de la phase organique (ml)
P(y/R)	Densité de probabilité de la sortie y sachant le modèle R
P(R/y)	Densité de probabilité du modèle sachant la sortie y
S	Comité de PMC
S	Solvant
t	Temps (min)
T	Température (°C)
UV	Ultraviolet
V	Vitesse (tr/min)
w	Poids
x	Entrée
y	Sortie
ΔG	Variation d'enthalpie libre (KJ/mol)
ΔH	Variation d'enthalpie (KJ/mol)
ΔS	Variation d'entropie (KJ/mol)
ρ	Masse volumique (Kg/m ³)
μ^0	Potentiel chimique standard (Volt)
γ	Coefficient d'activité
μ	Viscosité (mPa.s)

Indices

a	Acidité
ag	Agitation
aq	Aqueuse
Désex	Désextraction
exp	Expérimentale
ext	Extraction
i	interface
ini	Initial
org	Organique
phy	Physique

Liste des figures

Figure I.1	Structure chimique de la molécule du phénol	08
Figure II.1	Procédé d'extraction liquide- liquide	28
Figure II.2	Gradient de concentration d'une espèce m à l'interface liquide-liquide	42
Figure III.1	Modèle général non linéaire d'un neurone	49
Figure III.2	Architecture d'un réseau de neurone dynamique (bouclé)	51
Figure III.3	Architecture d'un réseau de neurone non bouclé	51
Figure III.4	Structure générale d'un PMC	54
Figure III.5	Organigramme de conception d'un réseau de neurones	61
Figure IV.1	Configuration du tributyl de phosphate (TBP)	67
Figure IV.2	Schéma opératoire d'extraction liquide-liquide	70
Figure IV.3	Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du phénol	71
Figure IV.4	Influence de la concentration du TBP sur le rendement d'extraction du phénol	72
Figure IV.5	Influence du rapport O/A sur le rendement d'extraction du phénol	73
Figure IV.6	Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du phénol	74
Figure IV.7	Influence de la température sur le rendement d'extraction du phénol	75
Figure IV.8	Influence du pH sur le rendement d'extraction du phénol	76
Figure IV.9	Influence du rapport O/A sur le rendement de dés extraction du phénol	79
Figure IV.10	Influence de la concentration [NaOH] sur le rendement de dés extraction du phénol	80
Figure IV.11	Influence du temps d'agitation sur le rendement de dés extraction du phénol	81
Figure IV.12	Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement de dés extraction du phénol	82

Figure IV.13	Mécanisme d'extraction supposé lors du transfert à l'interface liquide-liquide	84
Figure IV.14	La variation du $\text{Log}D_{\text{ext}}$ en fonction $\text{Log} [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]$	93
Figure IV.15	La variation du $\text{Log} D_{\text{ext}}$ en fonction $\text{Log} [\text{TBP}]$	94
Figure V.1	Architecture d'un PMC avec une seule couche cachée	99
Figure V.2	Evolution de la déviation standard d'un comité de modèle PMC en fonction du nombre de neurones de la couche cachée de l'extraction liquide- liquide	107
Figure V.3	Performance de la modélisation d'un comité avec $N=2$	108
Figure V.4	Réponse du modèle en fonction de la concentration du TBP	109
Figure V.5	Réponse du modèle en fonction du rapport O/A	109
Figure V.6	Réponse du modèle en fonction de la vitesse d'agitation	110
Figure V.7	Réponse du modèle en fonction de la température	111
Figure V.8	Réponse du modèle en fonction du pH	112
Figure V.9	Evolution de la déviation standard d'un comité de modèle PMC en fonction du nombre de neurones de la couche cachée de la désextraction	115
Figure V.10	Performance de la modélisation d'un comité avec $N=3$	116
Figure V.11	Evolution de la déviation standard d'un comité de modèle PMC en fonction du nombre de neurones de la couche cachée de la désextraction	117
Figure V.12	Performance de la modélisation d'un comité avec $N=3$	118
Figure V.13	Réponse du modèle en fonction du rapport O/A	119
Figure V.14	Réponse du modèle en fonction de la vitesse d'agitation	119
Figure V.15	Réponse du modèle en fonction de la concentration de NaOH	120

Liste des tableaux

Tableau I.1	La désorption des phénols	20
Tableau I.2	Influence des paramètres d'extraction du phénol par membrane sur l'efficacité	21
Tableau II.1	Application de l'extraction liquide- liquide	28
Tableau II.2	Rendement d'extraction liquide- liquide du phénol par les alcools, les amines et les acides organiques	44
Tableau IV.1	Propriétés physiques de l'extractant (TBP)	68
Tableau IV.2	Propriétés physiques de l'heptane	69
Tableau IV.3	Les valeurs du coefficient de partage physique D_{phy}	91
Tableau IV.4	Les valeurs de la constante d'extraction K_{ext} et le coefficient de partage D_{ext}	92
Tableau V.1	Les différents résultats expérimentaux de l'extraction liquide- liquide	105
Tableau V.2	Les variables d'entrée pour la modélisation de l'extraction liquide- liquide du phénol	106
Tableau V.3	Les conditions optimales estimées de l'extraction liquide- liquide	113
Tableau V.4	Les différents résultats expérimentaux de la désextraction du phénol	113
Tableau V.5	Les valeurs d'entrée pour la modélisation de la désextraction du phénol	114
Tableau V.6	Conditions optimales estimées de la désextraction du phénol	120
Tableau V.7	Conditions optimales de l'extraction liquide-liquide du phénol	121
Tableau V.8	Conditions optimales de désextraction du phénol	121

Introduction

Le traitement des eaux résiduaires chargées de matières organiques pose un problème important dans l'industrie chimique. Durant les vingt dernières années, des efforts croissants ont été fournis par les industries pour limiter les pollutions à la source avec des mesures telles que l'amélioration des procédés, le recyclage des produits et la réduction des déchets dès leur production.

Lorsqu'une industrie est confrontée à un problème de traitement d'effluent, une réflexion multi-critique est nécessaire. En général, les rejets industriels présentent des propriétés physico chimiques, biologiques et écologiques très variables. Cette extrême diversité explique les efforts entrepris par les industries dans la recherche de techniques de traitement adaptées à chaque situation. Des méthodes physico-chimiques, biologiques et électrochimiques sont étudiées et leur couplage est souvent envisagé [1].

Plusieurs recherches sont penchées sur l'élimination des polluants phénoliques en utilisant les différentes techniques de séparation telle que l'extraction par solvant [2], l'extraction par membrane [3,4], l'adsorption sur lits de solide [5], l'oxydation [6] et le traitement biologique [7] etc.... Mais, ces techniques ne sont pas toujours adaptées aux nouveaux besoins tel que le contrôle de la pollution permanent.

La technique utilisée dans ce travail est l'extraction liquide- liquide, technique courante de l'industrie chimique qui est basée sur le transfert de matière entre deux liquides non ou partiellement miscibles : une phase aqueuse contaminée et une phase organique appelée solvant qui est choisi en fonction de son efficacité et sa sélectivité pour les éléments à extraire.

L'extraction liquide- liquide est une des techniques séparatives les plus courantes. Si l'hydrométallurgie représente son domaine de prédilection (extraction et purification, à partir des jus de lixiviation des minerais, de métaux tels que le nickel, le cobalt, les lanthanides ou encore les platinoïdes), ses applications dans d'autres domaines ne sont pas moins fameuses : le nucléaire (purification de l'uranium, retraitement des combustibles usés), la pétrochimie (séparation d'hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, raffinage des huiles de graissage) ou encore l'environnement (recyclage de métaux tels que le chrome à partir de déchets, ou d'acides à partir de bains usés de traitement de surface, ...).

L'extraction liquide – liquide permet d'extraire et de séparer une grande variété de solutés (métaux, acides, molécules organiques telles que le phénol ou les colorants) à partir de solutions aqueuses (jus de lixiviation, effluents industriels, ...). Elle repose sur la différence de solubilité du soluté entre deux phases non totalement miscibles, l'une aqueuse et l'autre organique. Celle-ci est généralement constituée d'un extractant approprié assurant le rôle chimique dans le processus d'extraction mélangé avec un diluant inerte, généralement un hydrocarbure aliphatique saturé, permettant de conférer à la phase organique un comportement physique convenable (écoulement, séparation des phases, ...).

Les modèles théoriques classiques qui se fondent dans leurs principe sur les connaissances physico-chimiques sur le mécanisme d'extraction ne permettent pas encore de prédire aisément l'évolution du rendement d'extraction en fonction du temps et d'autres paramètres du processus, en raison de la nature non linéaire et interactive du phénomène.

Dans ce travail, nous présentons l'approche adoptée pour concevoir le rendement élevé d'extraction liquide-liquide du phénol des eaux de rejets. Cette approche repose sur l'utilisation des modèles des réseaux de neurones qui sont susceptibles de représenter le comportement de cette technique en fonction des paramètres du procédé de façon plus précise que celle des modèles classiques de régression. L'utilisation des méthodes neuronales se présente comme un outil puissant pour surmonter ces difficultés.

Les réseaux de neurones artificiels appartiennent à la catégorie des techniques statistiques de classification automatique. Leur architecture ainsi que leur fonctionnement, qui sont inspirés par la massive inter connectivité du cerveau humain et sa capacité à résoudre des problèmes non linéaires sans faire d'hypothèses à priori sur les données, en font un outil performant dans l'abstraction et la visualisation de données.

Les réseaux de neurones trouvent de nombreuses applications en ingénierie comprenant la modélisation de processus dynamiques non linéaires (prédictions financières), la reconnaissance de formes (lecture des codes postaux), dans le domaine de la recherche en environnement, ils sont notamment utilisés en climatologie, dans les différentes opérations unitaires (distillation, extraction liquide-liquide, membrane liquide émulsionnée...).

Ce travail sera organisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre, on mettra l'accent sur la pollution des eaux dues aux phénols. On rappellera brièvement la définition, les modes de la pollution, les propriétés physico-chimiques de phénol et ses effets néfastes. On présentera les différents travaux concernant l'élimination du phénol par différentes techniques.
- Le deuxième chapitre sera consacré à une représentation détaillée, de l'extraction liquide-liquide, utilisée pour la récupération du phénol à partir d'un milieu aqueux. La section suivante sera dédiée à une représentation des travaux sur la récupération du phénol par la technique d'extraction liquide-liquide.
- Le troisième chapitre sera destiné à une revue bibliographique centrée sur les définitions essentielles des réseaux de neurones et notamment leur apprentissage. Ensuite, nous présenterons un type de réseau de neurones le plus utilisé dans la représentation des modèles non linéaires : perceptron multi-couches (PMC). Puis, nous allons voir les étapes de conception d'un modèle neuronal et nous terminerons par une présentation de quelques travaux concernant l'application des réseaux de neurones dans le domaine de génie chimique.

- Dans le quatrième chapitre, nous exposerons les résultats d'optimisation des paramètres d'extraction liquide- liquide du phénol et la régénération de la phase organique. Par la suite, nous passerons à l'élaboration d'un modèle physico-chimique pour représenter les équilibres liquide- liquide survenus lors de l'utilisation du système tributyl de phosphate (TBP) et le n-heptane comme phase organique pour extraire le phénol à partir d'une solution aqueuse.
- Le dernier chapitre concerne l'élaboration d'un modèle neuronal qui permet d'estimer le rendement d'extraction et la régénération (désextraction) de la phase organique. La dernière partie sera réservée aux résultats obtenus en vue de la validation du modèle développé.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

CHAPITRE I : Pollution Phénolique

I.1. Introduction :

Historiquement, les industries ont tendance à installer leurs usines de production à proximité de cours d'eau (fleuves, rivières, torrents), d'un canal ou de la mer pour des raisons diverses : commodités de transport des matières premières et des produits finis, possibilité de faire accomplir à l'eau des tâches industrielles multiples et variées et possibilité de rejet des effluents. Pendant longtemps, les eaux usées ont été rejetées sans traitement et sans que l'on se soucie réellement des conséquences telles que pratiquées et pouvaient causer des effets néfastes sur la vie de l'écosystème aquatique.

L'établissement d'un répertoire circonstancié des pollutions des effluents industriels suivant les types d'industries s'avère difficile à réaliser en raison de sa complexité et aussi du caractère évolutif de certaines fabrications [8]. Sans négliger les apports de l'agriculture et des rejets domestiques, les activités industrielles peuvent ainsi être considérées comme responsables d'une partie importante des polluants organiques et métalliques présents dans l'eau [9]. Dans les pays industrialisés, les mesures préventives et correctrices de pollutions prennent aujourd'hui une place de plus en plus importante.

I.2.Pollution :

Il est difficile de faire un inventaire des conséquences de la pollution de l'eau, du sol et de l'atmosphère sur la vie humaine à cause de leur multitude et disparité ; néanmoins une chose certaine, beaucoup de maladies sont attribuées à la pollution de l'eau (maladies parasitaires, gastriques, diarrhéique), à la pollution des sols (maladies dermiques) et la pollution atmosphérique (maladies respiratoires et cardiovasculaires).

I.2.1.Définition :

La pollution peut être définie comme une conséquence d'une cause bien précise : pollution industrielle, pollution agricole et pollution urbaine. Cette classification donne l'origine de la pollution qui pourra sous-entendre pour les spécialistes du domaine, l'ensemble des entrants dans le milieu en fonction de la zone en question, du mode de vie de sa population et de son développement. [10-13]

I.2.2.Mode de la pollution :

Toutes les contaminations des eaux peuvent être classées comme suit selon les modes de propagation : [11-13]

I.2.2.1.Pollutions accidentelles :

Le plus souvent les pollutions ponctuelles se trouvent liées aux grandes activités industrielles ou agricoles. Elles peuvent aussi résulter d'un accident de transport ou d'une catastrophe naturelle sur des usines ou stockages des produits qui vont engendrer cette pollution.

I.2.2.2.Pollutions diffuses :

Elles résultent de la propagation de l'agent responsable de la pollution par différents vecteurs de transport, qu'il soit utilisé de façon habituelle pour des usages courants ou non.

I.2.2.3.Pollution anthropique :

La pollution anthropique est souvent attribuée à la présence de la flore dans les eaux surtout si ces eaux sont stagnantes ou si leur renouvellement reste très occasionnel et limité dans le temps. Ce déséquilibre entraîne entre autre la prolifération des plantes et des algues causant ainsi la diminution de taux d'oxygène nécessaire à la vie de la faune et de la flore aquatique.

I.2.3.Types de la pollution :

La pollution de l'eau est l'ensemble de nuisances auxquelles peut exposer son usage. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la

température...), chimique (rejets industriels, agricoles et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...) [12,13].

I.2.3.1.Pollution chimique :

Elle est due à l'entrée d'un élément (ou plusieurs) indésirable dans la composition chimique de l'eau initialement destinée à un usage bien précis.

I.2.3.2Pollution physique :

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau.

I.2.3.3.Pollution microbiologique :

Cette pollution résulte de la présence des microorganismes dans l'eau qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques [10]. L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé des populations qui l'utilisent pour leurs besoins [14].

I.3. Composés aromatiques :

Les composés dits aromatiques sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs cycles benzéniques, appelés également les noyaux aromatiques ou radicaux aryles. D'une façon générale, nous pouvons dire que le caractère aromatique est synonyme d'une grande stabilité chimique des composés possédant cette structure.

Une grande variété de composés aromatiques sont impliqués dans les processus biologiques de la biosynthèse et la biodégradation, formant ainsi un chaînon important du cycle du carbone. Ils sont abondants dans le pétrole, dans les dépôts de charbon, dans la tourbe, dans le sol et dans les sédiments aquatiques.

I.3.1. Phénol – ses propriétés et son importance :

Le phénol est un composé aromatique (figureI.1). A une température inférieure à 43°C, il apparaît sous la forme cristalline et relativement soluble dans l'eau. Il a été découvert par Runge en 1834 dans le goudron provenant de la houille. Mais c'est en 1842

que la vraie composition chimique et son poids moléculaire de 94,11 g/mol ont été donnés par le chimiste français Auguste Laurent [10,14]. En tant que groupe, à l'état naturel, la majorité des composés phénoliques est d'origine végétale et comprend les composés phénoliques simples comme par exemple le salicylate, la gallate, l'hydroxyquinone, le benzoate et les arômes ainsi que des composés phénoliques polymères tels que les lignines, les flavonoïdes, les tannins et quelques autres. Au total, quelques milliers de phénols produits par les plantes ont été identifiés [13,15].

Industriellement, le phénol est un composé important, il est utilisé dans la fabrication des antioxydants, des herbicides, des adhésifs, des résines synthétiques et des peintures et il aussi utilisé par les développeurs de photos, en médecine et dans la production pharmaceutique [16,17].

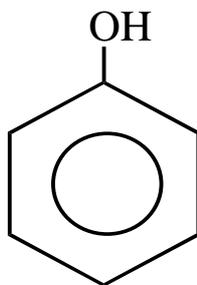


Figure.I.1 : Structure chimique de la molécule de phénol (C₆H₅OH)

I.4. Propriétés physico-chimiques :

Masse atomique relative:.....	94,11 g
Masse volumique:.....	1,07 g/cm ³ à 20°C
Densité de gaz:	3,24
Point d'ébullition:.....	181,75°C
Point de fusion:.....	40,8°C
Tension de vapeur:.....	0,2 Pa à 20°C
Point d'éclair:.....	82°C
Température d'ignition:.....	595°C
Limite d'explosivité:.....	1,3 - 9,5 % Vol

Seuil olfactif:..... 0,18 mg/m³
Solubilité dans l'eau: 82 g/l
Facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les graisses et les huiles essentielles [14,17].

I.5.Origine et utilisations :

I.5.1.Utilisation :

Le phénol est utilisé principalement pour la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, le nylon, les colorants, les produits pharmaceutiques, les pesticides, les peintures, les parfums, les lubrifiants et les solvants [14-16].

I.5.2.Origine :

Dans le groupe des phénols, les crésols est la substance mère elle-même, sont les principaux composés, mais il convient également de mentionner le thymol, les naphthols, la phénophtaléine, le trichlorophénol et le pentachlorophénol. Les composés naturels tels que la pyrocatechine, le gayacol et leurs dérivés n'ont pas d'effets toxicologiques significatifs.

L'un des dérivés de la pyrocatechine est l'adrénaline qui est bien connu. Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de la houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique [15,17].

I.6.Principales sources d'exposition :

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de la production, de la transformation ou de l'utilisation du phénol.

Les échappements des moteurs thermiques, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement. Il en est de même pour les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, de la combustion du bois et du tabac [15,16].

I.7.Principe de production :

Il existe plusieurs méthodes de production du phénol, mais seules deux d'entre elles sont mises en œuvre industriellement : [14]

- La méthode de Hock qui comporte trois phases :
 - ❖ Alkylation du benzène avec le propène pour former de l'isopropylbenzène (cumène).
 - ❖ Oxydation du cumène donnant naissance à d'hydroperoxyde.
 - ❖ Séparation en phénol et acétone.

- La méthode de Dow qui consiste à oxyder du toluène pour former de l'oxyde benzoïque puis à procéder à une décarboxylation oxydante permettant d'obtenir le phénol.

La méthode de Hock représente 93% de la production de phénol et le reste est obtenu en grande partie avec le second procédé ou secondairement à partir de fractions de distillation de goudron de la houille.

I.8.Pathologie et toxicologie :

I.8.1.Notions de toxicité :

La toxicologie est l'étude des effets défavorables des substances chimiques sur les organismes vivants. Elle englobe une multitude de connaissances scientifiques et s'intéresse à plusieurs activités (l'alimentation, les médicaments, l'environnement...).

L'évaluation de la toxicité se fait par des études qualitatives et quantitatives adéquates. Les essais les plus fréquemment utilisés concernent les toxicités aiguës et chroniques. La première est à l'origine d'une mort très rapide des êtres vivants. Elle sert souvent de point de départ des études de toxicité, car elle fournit un minimum de connaissances. La deuxième, résulte des effets néfastes qui apparaissent progressivement avec le temps (troubles de la production, du système nerveux et du métabolisme) [18].

A partir des données de toxicité, il est généralement possible de constater des niveaux d'exposition et des effets des produits, ainsi que les limites de concentrations sans

effet pour aboutir à une prévision des risques de nuisances [13,15,17].

I.8.2.Hommes et mammifères :

Les vapeurs et les solutions de phénols sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort.

L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. Le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Selon le test d'Ames, le phénol n'a pas d'effets mutagènes. Généralement, l'effet organoleptique des phénols halogénés (odeur et goût) permet d'éviter les lésions faisant suite à une ingestion par voie orale [14-17].

I.8.3.Végétaux :

Perturbation de la perméabilité passive, inhibition de la croissance.

I.9.Comportement dans l'environnement :

I.9.1.Milieu aquatique :

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et même dilué, continue de former des solutions toxiques.

I.9.2.Atmosphère :

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique.

I.9.3.Sols:

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de

sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence des minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium).

I.9.4.Dégradation:

La biodégradation des phénols naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone (gaz carbonique). Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradation des phénols synthétiques est plus faible, car nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le 'pentachlorophénol' est le plus toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique) est le plus toxique des nitrophénols [14,18, 20].

La dégradation dans les eaux de surface est de 90% en 7 jours environ (eaux stagnantes), et d'un jour dans le sol sous l'effet de la microflore [16,18]; dégradation intégrale au bout de plus de deux jours dans les suspensions terreuses. En règle générale, la dégradation biologique entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de o-quinone et d'acide dicarboxylique, puis l'acide acétique et de CO₂ [16]. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique.

I.10.Chaîne alimentaire

L'accumulation dans les produits alimentaires est limitée. Les personnes à risques sont les fumeurs, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence de phénol dans la nappe phréatique a pour effet de polluer l'eau potable, et lui donne un goût qui le rend impropre à la consommation [14].

I.11.Conservation :

La conservation du phénol, en solution ou non, exige certaines précautions. En effet, la présence de trois liaisons doubles dans la molécule du phénol rend cette dernière sensible aux radiations ultraviolettes. Il convient donc de conserver le phénol à l'abri de la lumière, dans un flacon de verre brun foncé. D'autre part, l'exposition à l'air doit être

évitée pour deux raisons : d'abord le phénol est hygroscopique (mais cela n'est vrai que pour les cristaux), et ensuite l'oxygène de l'air le détruit. Aussi, veiller à ce que le flacon soit bien fermé. Il nous paraît préférable de le changer au maximum tous les deux ans [15,19].

I.12.Traitement d'élimination du phénol

Face à des contraintes réglementaires de plus en plus sévères, la lutte contre la pollution industrielle s'est intensifiée. Les effluents doivent être alors soumis à des traitements spécifiques pour satisfaire aux normes de rejet édictées par la législation. Face à ce problème, les industries sont obligées de dépolluer leurs effluents en utilisant de techniques efficaces mais avant tout économiquement avantageuses. Néanmoins, la pleine compétition internationale entre des installations industrielles (ingénierie) a entraîné une rationalisation des investissements afin de limiter les coûts de construction et surtout l'entretien et l'exploitation des installations de traitement.

On peut schématiser les différents procédés de traitements, selon l'origine (type d'industrie), la nature (organique ou minérale), et la forme de la pollution (soluble, colloïdale et en suspension). Ces procédés peuvent être mis en œuvre pour le traitement des rejets industriels en fonction des caractéristiques spécifiques des effluents et du degré d'épuration souhaité.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination du phénol, celles qui ont pour objectif la récupération d'une partie du phénol dissous, alors que d'autres visent la destruction du phénol.

Les différentes méthodes de traitement des eaux sont généralement classées selon deux groupes :

I.12.1.Méthodes non destructives :

Ces méthodes sont des techniques de séparation, d'isolement et de concentration des polluants. Elles ne modifient pas la nature des espèces, elles visent simplement l'extraction des substances toxiques du milieu pollué, en le faisant passer d'une phase à

une autre. Ces techniques sont généralement accompagnées par des procédés de recyclage ou de récupération [18-23].

I.12.1.1. Isolation des produits toxiques :

- **Adsorption** : le charbon actif est l'agent le plus couramment utilisé et peut adsorber jusqu'à trois fois son poids en produits organiques. Le charbon peut être ensuite brûlé ou régénéré par pyrolyse. Cette méthode est très efficace et ne pose que peu de problèmes. Par contre, la régénération est compliquée et chère. Les applications de cette technique se limitent aux concentrations de substances toxiques très diluées.
- **Extraction liquide- liquide** : cette technique est basée sur la différence de solubilité des polluants entre une phase aqueuse et une phase organique insoluble. Les solvants sont ensuite régénérés par distillation ou par réextraction. Quand aux produits séparés sous forme concentrés (après réextraction, la concentration des produits toxiques peut être dix fois supérieure à celle initiale), ils peuvent être recyclés ou brûlés. Comme ce travail repose essentiellement sur l'extraction liquide- liquide du phénol, nous verrons cette technique en détail dans le chapitre II, alors que nous ne ferons que mentionner les autres techniques.
- **Stripping** : le stripping par le gaz ou par la vapeur d'eau est sans doute la technique la plus performante et la moins coûteuse pour isoler les substances organiques volatiles, ou même les solvants organiques d'une eau polluée. Ensuite les solvants et les produits toxiques sont séparés par décantation du condensât et sont finalement recyclés ou brûlés.

I.12.1.2. Séparation des produits toxiques :

- **Procédés membranaires** : Ces procédés visent à concentrer les eaux polluées. Les concentrats sont ensuite recyclés ou minéralisés par oxydation ultérieure. Cette technique est très appropriée, mais présente tout de même certaines limitations, comme par exemple la pression osmotique ou la rupture de la membrane.

- **Distillation** : L'évaporation est également une des méthodes couramment utilisées. Cependant, elle présente souvent un problème de contamination du distillat par des produits volatils. Il est donc préférable de procéder à une distillation fractionnée (distillation à plusieurs plateaux), afin de fractionner au mieux les produits toxiques.

I.12.2.Méthodes destructives :

Elles transforment les substances toxiques en d'autres produits ou les détruisent complètement. La nature des polluants, avant et après le traitement, n'est donc plus la même. Le but de telles techniques est de diminuer la toxicité des eaux résiduaires [21-23].

- **Traitement biologique** : La purification des eaux polluées par voie biologique est une des méthodes les plus utilisées. C'est généralement la dernière étape d'une série de procédés de traitement. Elle n'assure en effet qu'une élimination partielle du COT et les micro-organismes ne supportent pas des concentrations de produits toxiques supérieures à des valeurs comprises entre 1et 5ppm. Le traitement biologique est en perpétuel développement. Une des priorités de recherche est actuellement la mise au point de nouvelles bactéries spécifiques (à un produit), dans le but d'améliorer sensiblement l'élimination des composés organiques totale (COT).
- **Oxydation chimique** : Elle est employée généralement lorsque les processus biologiques ont peu d'efficacité. Cette technique utilise plusieurs oxydants :
 - *Chlore* : le chlore et l'hypochlorite de sodium (Eau de Javel) et le dioxyde de chlore sont fréquemment utilisés comme des oxydants. Le dernier représente quand à lui seul, plus de 50% des applications de chlore. Ces oxydants agissent de préférence dans un milieu légèrement acide, où ils s'y trouvent sous forme d'acides hypochloreux. Le défaut majeur de cette technique vient des dérivés chlorés qui sont généralement toxiques et difficiles à éliminer.
 - *Ozone* : c'est un des oxydants les plus forts ($E_0=2,07V$) et peut détruire tous les produits organiques. Dans le cas de l'oxydation du phénol, le produit final est

l'acide oxalique. Cette méthode d'oxydation n'est rentable économiquement que dans le cas des eaux très réfractaires et fortement diluées.

- *Peroxyde d'hydrogène* : le pouvoir oxydant de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est supérieur à celui de l'acide hypochloreux. L'oxydation d'un produit organique a lieu en présence des ions ferreux qui agissent comme catalyseur. Généralement, les produits de réactions sont non toxiques et biodégradables.
- **Oxydation électrochimique** : le traitement par oxydation électrochimique est un procédé efficace et une solution alternative pour résoudre les problèmes de pollution des eaux. A côté des méthodes biologiques et physico-chimiques, l'oxydation électrochimique contribue considérablement à l'industrie de la protection de l'environnement, particulièrement dans le traitement des effluents industriels contaminés par des produits organiques toxiques, réfractaires ou difficilement décomposés par des méthodes conventionnelles.

L'oxydation électrochimique du phénol, qui est un composé aromatique bio réfractaire, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ce en vue d'une diminution de son impact sur l'environnement et/ ou d'une augmentation de sa biodégradabilité.

I.13. Travaux de recherche déjà réalisés sur l'élimination du phénol :

Divers travaux ont été réalisés concernant l'extraction et la séparation de phénols et ses dérivés.

Dans le cadre de l'adsorption, plusieurs études ont porté sur l'adsorption du phénol sur différents adsorbants :

Shu et coll (1997), ont montré que l'adsorption du phénol sur un adsorbant COIM (montin- Al_{13} -Hexadécyltriméthyl ammonium) fait apparaître des coefficients de l'isotherme $1/n < 0$ et suggèrent une adsorption chimique.

F.A.Banat et coll (2000) ont conclu que l'adsorption sur la bentonite est fortement influencée par le solvant où se trouve le phénol. Les résultats montrent aussi que le temps d'équilibre est atteint pour une durée de 6 heures, le facteur de pH a une grande influence

sur la quantité adsorbée : elle diminue avec l'augmentation du pH dans la solution aqueuse.

Q.Riaz et coll (2002) ont étudié l'adsorption du phénol, avec une concentration qui varie entre 200 et 400mg/l, sur le charbon actif. Ils ont constaté que le temps d'équilibre est atteint rapidement (5min). Ainsi, ils ont conclu que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, et que l'isotherme de Langmuir est en accord avec les données expérimentales en équilibre.

J.F.Garcia- Araya et coll (2003) ont considéré que la température joue une variable majeure dans le processus d'adsorption. Dans le cas particulier du phénol, ils ont constaté que la température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption. Comme l'adsorption est un phénomène exothermique, une augmentation de la température tend à diminuer la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Le phénol et ses dérivés substitués peuvent alors provoquer le phénomène contraire. Les auteurs ont donné deux explications : la première serait l'influence de la taille des pores et l'autre serait l'effet favorable de la température sur l'adsorption irréversible de ces molécules adsorbées.

M.Castillo (2004) a étudié l'adsorption du phénol dans du cyclohexane pour deux types de charbon ne différant que par leurs fonctions acides. Il a constaté que, contrairement au cas de solutions aqueuses, la quantité du phénol adsorbée sur le charbon le plus acide est plus élevée. Il a montré également que l'adsorption irréversible du phénol ne peut pas être éliminée par régénération thermique sous atmosphère inerte : au cours de ce traitement, d'autres polymères se forment réduisant ainsi la capacité d'adsorption du phénol.

Une étude comparative entre différentes résines d'Amberlite X-AD4, X-AD7, X-AD16 a été réalisée par *K.Kujawski et coll (2004)* pour récupérer le phénol des eaux usagées. Ils ont remarqué que l'amberlite X-AD4 possède une meilleure affinité par rapport aux autres pour le phénol, et que l'ajout de diverses quantités de sulfate de sodium (Na_2SO_4) jusqu'à $50\text{g}/\text{dm}^3$ peut améliorer la quantité adsorbée. Ces auteurs ont

fait aussi une étude d'adsorption dynamique afin de déterminer les propriétés d'adsorbant X-AD4 pendant les étapes d'adsorption et désorption.

A.Y.Dursun et coll (2005) ont réalisé une étude sur l'influence des paramètres affectant l'adsorption sur la chitine à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale du phénol et la température. Les résultats obtenus donnent une capacité d'adsorption maximale de 21,5mg/g pour une concentration initiale de 300 mg/dm³ à une température de 40°C et la valeur de pH égale à 1. Ces auteurs ont alors dégagé plusieurs constatations : tout d'abord, le phénomène d'adsorption peut être représenté par les deux isothermes de Langmuir et de Freundlich ; ensuite, la cinétique de ce processus est d'un ordre pseudo second ; finalement la détermination des grandeurs thermodynamiques donne les informations suivantes : l'adsorption est spontanée ($\Delta G < 0$), aléatoire ($\Delta S > 0$) et le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H > 0$).

S.Suwanprasop (thèse 2005) a proposé une étude comparative de l'oxydation du phénol sur le charbon actif en lit fixe avec les deux modes d'écoulement : à co-courants ascendant et descendant. Il a conclu que pour le lit fixe de laboratoire (1,1cm de diamètre et 20cm de long) les performances sont meilleures en écoulement co-courant descendant qu'ascendant avec une destruction du phénol de 99% pour une température de 160°C et la pression partielle d'oxygène 2bars. Pour le lit fixe pilote (2,54cm diamètre et 1,2m de long) les performances sont similaires dans les deux modes.

Dans la même voie, *A.Torr et coll(2006)* ont étudié les paramètres influençant l'adsorption du phénol sur la boue rouge (red mud), les résultats montrent que l'équilibre est atteint après une durée de 10heures. La quantité adsorbée est élevée dans l'intervalle de pH compris entre 1 et 9 ($< pK_a$). Ces auteurs ont constaté que l'ajout des sels NaCl, Na₂SO₄ et NaNO₃ provoque une diminution de 66% ,32%et 15% respectivement sur la quantité adsorbée.

S.Mukherjee et coll (2007) ont réalisé une étude comparative entre différents adsorbants (charbon actif, cendres de bagasse et charbon de bois) pour éliminer le phénol d'une solution aqueuse. Ils ont conclu que le processus d'adsorption suit une cinétique

d'ordre un et que l'isotherme de Freundlich est adéquat pour la représentation des données en équilibre. Ils ont également conclu que dans ce cas la diffusion dans la solution vers l'interface liquide- solide contrôle l'adsorption du phénol.

Dans le même contexte, *A.E.Vasu (2008)* a employé principalement comme adsorbant le charbon actif pour éliminer le phénol et le o-crésol. Il a constaté que le pH dans ce cas n'a pas une grande influence sur le pourcentage d'adsorption ; une légère diminution de la quantité adsorbée lorsque le pH augmente (solubilité du phénol dans un milieu alcalin). Il a également montré que le modèle de Redlich-Peterson donne une bonne corrélation (0,9976 pour le phénol et 0,9999 pour le o-crésol) et que la cinétique suit une loi d'ordre pseudo second. L'étape de désorption est réalisée par l'utilisation des acides suivants : acide acétique (0,1M), l'acide Hydrochlorique (0,1M), voir tableau I.1 :

Tableau I.1 : La désorption des phénols

Adsorbats	% Désorption avec		
	Eau	CH ₃ COOH	HCl
Phénol	25.49	55.28	71.25
o-crésol	24.05	51.29	70.28

Le tableau.I.1 résume les résultats de comparaison obtenus. Il est à noter que la désorption maximale est obtenue avec le HCl, cela n'implique pas que la molécule de phénol est adsorbée par le mécanisme d'échange d'ions, mais elle est due à la solubilité élevée du phénol dans un milieu acide.

L'extraction par membrane offre l'avantage de réaliser en même temps les opérations d'extraction et désorption. Plusieurs travaux ont été réalisés dans ce contexte et les résultats parfois spectaculaires ne doivent pas masquer l'ampleur des difficultés qui restent à résoudre.

P.Correia et coll (2003) ont étudié les paramètres agissants sur l'extraction du phénol, issus de la fabrication des résines phénoliques, par la technique des membranes liquides émulsionnées. Ils ont constaté que l'efficacité de cette technique dépend du

nombre et de la taille de globules dispersés dans la phase externe. De plus, l'augmentation de la température provoque une diminution de la viscosité de l'émulsion et par conséquent une augmentation de l'efficacité.

F.C.Ferreira et coll (2005) ont étudié la capacité d'une membrane organique (SMRA) pour récupérer le phénol issu de la fabrication des résines phénoliques. Un montage à l'échelle laboratoire permet aux auteurs de déterminer l'efficacité de cette technique : l'extraction peut atteindre une efficacité d'extraction de 94% , alors que la récupération du phénol ne dépasse pas 84%. Une partie de la phase organique est réutilisée pour la fabrication des résines phénoliques et l'autre subit un traitement destructif afin de réduire la concentration du phénol de 8% à 0,3%. En se basant sur la théorie du double film, ils ont évalué le coefficient de transfert de masse théoriquement ($1,57.10^{-7} \text{ ms}^{-1}$) et expérimentalement ($1,48.10^{-7} \text{ ms}^{-1}$), la différence entre les deux coefficient peut être expliquée par la présence d'une résistance du film liquide au voisinage de la membrane.

En 2006, *Y.Park et coll* ont utilisé la technique d'extraction par membrane liquide émulsionnée pour extraire plusieurs composants phénoliques. Tout d'abord, ils ont étudié l'influence de certains paramètres, le rapport du volume de la phase interne sur le volume de l'émulsion, la vitesse d'agitation et la concentration du polyisobutylène (PIB) sur la stabilité de la membrane. Ensuite, une étude comparative de l'efficacité d'extraction entre les autres composants a été réalisée. Le tableau.I.2 résume les résultats obtenus :

Tableau.I.2 : Influence des paramètres d'extraction par membrane liquide émulsionnée sur l'efficacité

Composants	$V_{\text{émulsion}}/V_{\text{externe}}=1/6$		$V_{\text{émulsion}}/V_{\text{externe}}=1/3$	
	$E_{\text{max}}(\%)$	$t_c(\text{min})$	$E_{\text{max}}(\%)$	$t_c(\text{min})$
Phénol	90,82	30	96,18	10
2-Chlorophénol	97,43	6	99,33	2
4-Chlorophénol	95,32	6	98,51	6
2,4-Dichlorophénol	98,44	2	99,44	2

2-Nitrophénol	98,62	4	99,03	2
3-Nitrophénol	94,74	30	98,06	30
Hydroquinone	16,89	30	33,65	30

D'après les résultats obtenus, ils ont constaté que l'efficacité d'extraction est faible pour l'hydroquinone dans les deux cas, mais elle dépasse 90% pour les autres composants. De plus, cette efficacité s'améliore pour un rapport de volume d'émulsion sur le volume de la phase externe égal à 1/3. Ils ont également conclu que le temps de contact diminue, par exemple le phénol, pour un rapport de $V_{\text{émulsion}}/V_{\text{externe}}=1/6$ le temps de contact est égal à 30min alors pour un rapport $V_{\text{émulsion}}/V_{\text{externe}}=1/3$ le temps de contact est de 10min.

L'élimination du phénol d'une solution aqueuse par les membranes liquides émulsionnées a fait l'objet d'une étude de **Reis et coll (2007)**. Ils ont conclu que le rendement d'extraction, en utilisant le Cynex 923 comme extractant, varie entre 94% et 98% dans les procédés : extraction par membrane liquide émulsionnée, membrane liquide supportée et le procédé du solvant non dispersif (SND). Ils ont également constaté que les membranes liquides émulsionnées offrent une surface spécifique plus élevée que celle des membranes à fibres creuses et que l'étape de dés extraction est favorable en raison des petites tailles des gouttelettes de la phase interne.

L'oxydation chimique a pour objectif, la minéralisation des composés organiques c'est-à-dire leur transformation en dioxyde de carbone et eau.

Certains auteurs, **R.Alnaizy et coll (2000)**, ont montré que la concentration en peroxyde d'hydrogène était un facteur important dans le procédé H_2O_2/UV . Certes, l'augmentation de cette concentration est favorable à une augmentation du taux ou de la vitesse de destruction du phénol mais au-delà d'une certaine limite, le peroxyde d'hydrogène a un effet inhibitoire sur l'oxydation du polluant. Le ratio optimal phénol / H_2O_2 varie entre 0,004 et 0,02.

Zekkour et coll (2001) estimaient que l'ozonation couplée à une injection de l'eau oxygénée pouvait éliminer jusqu'à 75% des pesticides. Par ailleurs, ils ont montré

que ce procédé peut aussi éliminer le phénol et le résorcinol et leurs métabolites formés lors d'une chloration préalable. Les transformations lors de ce procédé sont à prendre avec toutes les précautions, car l'oxydation par l'ozone de certains pesticides peut conduire à des produits de dégradations plus toxiques que les composés de départ.

Certaines études ont démontré que le charbon actif seul peut se comporter avec succès comme un vrai catalyseur pour l'oxydation de plusieurs composés à savoir le phénol, le o- crésol et le 2-chlorophénol.

A.Eftaxias (2002) a trouvé que le mécanisme d'oxydation du phénol sur le charbon actif est différent de celui sur CuO, en suivant deux voies distinctes : l'une en accord avec le schéma classique qui conduit à la formation de benzoquinone, puis des composés intermédiaires de masses moléculaires inférieures jusqu'au dioxyde de carbone et l'eau, l'autre qui conduit à la formation d'acide 4-hydroxybenzoïque. Pour un co-courant descendant des fluides, la conversion du phénol a été presque complète, à faible temps de séjour (0,4h), la température 160°C et la pression partielle d'oxygène de 0,1 à 0,2MPa.

S.Espuglas et coll (2002) ont mis en évidence l'effet du pH sur le rendement de dégradation du phénol par le procédé UV pour la dégradation du phénol. Lorsque le pH varie entre 3,9 et 4,3 ils ont observé les taux de dégradations les plus importants (25%), en revanche lorsque le pH était augmenté les taux de dégradation diminuent (5% pour un pH de 11,5).

N.V.Alexeev et coll (2003) ont également étudié la dégradation du phénol en solution aqueuse par l'action d'un plasma thermique immergé fonctionnant à l'argon et à l'oxygène. Les auteurs ont estimé la vitesse de trempe à plus de 2.10^7 K/s, ce qui permet la préservation d'espèces réactives présentes dans le plasma OH^\cdot , O^\cdot , O_3 . La phase aqueuse s'enrichit au cours des essais en H_2O_2 et en ozone tandis que l'abattement du phénol est presque total au-delà de 30 minutes.

La dégradation par le réactif de Fenton est une méthode de dégradation des molécules organiques par des radicaux hydroxyles libres générés par le peroxyde

d'hydrogène en présence de fer (II). *Lindsey et coll (2003)* ont étudié la dégradation du phénol et du pyrène dans un milieu acide. Ils ont constaté une amélioration de la cinétique de dégradation des polluants en raison de la formation d'un complexe ternaire cyclodextrine/ Fe^{+2} /polluant.

E.Turpin (thèse 2004) a étudié la dégradation en phase gazeuse de trois composés organiques volatils : le phénol, catéchol et l'acétone avec un des principaux oxydants atmosphérique le radical OH^\bullet . Dans un premier temps, la constante de vitesse de la réaction entre le phénol et les radicaux OH^\bullet a été déterminée $(2,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{molécule} \cdot \text{s}$. Dans un second temps, les produits dans cette réaction ont été analysés par CG-IRFT. Les cinq produits observés sont le catéchol, le 2- nitrophénol, la p- benzoquinone, l'anhydride maléique et le 2,4 dinitrophénol.

A.Singh et coll (2004) ont analysé l'oxydation chimique en voie humide du catalyseur $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans un lit fixe ruisselant de diamètre 2,54cm et de longueur de lit de 60cm. Ils ont obtenu de meilleures conversions en phénol avec le catalyseur sous forme de trilobés que sous forme d'extrudés en réduisant les effets de parois du lit. La conversion du phénol diminue avec un débit croissant du liquide et elle augmente avec l'augmentation de la température et de la pression.

Les différents essais menés par *N.Boudescoque (thèse 2007)* sur la décontamination d'effluent aqueux ont prouvé l'efficacité du procédé par plasma immergé « oxydant » par exemple dans le cas des molécules aromatiques modèles, telles que le phénol et le chlorophénol, la minéralisation en CO_2 et H_2O est complète et que la dégradation du phénol suit une cinétique de pseudo ordre un pour des concentrations de 100mg/l, 250mg/l et 1000mg/l.

M.E.S.Ojeda et coll (2007) ont analysé l'influence de la pression partielle d'oxygène (2 et 9bar) et la température (140 et 160°C) sur l'oxydation chimique par voie humide d'eaux résiduaire contenant du phénol, du o- crésol et du 2-chlorophénol afin d'établir la distribution des intermédiaires et d'améliorer la biodégradabilité. Les résultats montrent que la biodégradabilité des polluants est très sensible à la température, mais

dépend peu de la pression partielle d'oxygène. Au contraire, la stabilité du catalyseur (charbon actif) a été fortement influencée à la fois par la température et la pression partielle d'oxygène.

L'oxydation électrochimique du phénol, qui est un composé aromatique bio réfractaire, a fait l'objet de nombreux travaux de recherche et ce en vue d'une diminution de son impact sur l'environnement et/ ou d'une augmentation de sa biodégradabilité.

M.D.Trong (thèse 1999) a étudié l'oxydation électrochimique du phénol dans un réacteur pilote à anode en lit fluidisé. Il a montré que le traitement effectué par l'anode Ti/IrO₂ ne permet d'éliminer que 30% de phénol pendant une durée de quatre heures, alors il peut atteindre 95% en 30minutes en utilisant l'anode en charbon actif granulé (CAG).

B.Idbelkas et coll (2001) ont étudié l'efficacité de l'électrode Pb/PbO₂ pour dégrader la molécule de phénol et ils l'ont comparé à celle d'une électrode de platine. Les résultats obtenus révèlent que la transformation du phénol est totale sur l'anode de Pb/PbO₂ alors qu'elle n'est que partielle sur Pt et que l'accroissement de la concentration du phénol diminue son taux de conversion.

Plusieurs travaux, **J.Inesta et coll (2001)** et **J.F.Zhi (2003)**, ont mis en évidence que le choix du potentiel ou bien de l'intensité pour réaliser l'électrolyse a un effet majeur sur la performance de la minéralisation ; en dessous de la région de décharge de l'eau, le phénol s'oxyde directement à la surface de l'électrode, mais crée un film polymère qui diminue fortement le rendement de l'électrode.

E.Weiss (thèse 2006) a fait une comparaison des performances de la minéralisation du phénol en solution aqueuse. Il a montré que l'anode de diamant dopé au bore (DDB) est largement plus efficace que le dioxyde de plomb disponible commercialement. En effet, la nature et la quantité d'intermédiaires sont très différentes dans ces deux cas ; le DDB permet un transfert d'atome d'oxygène plus efficace pour le phénol, ce qui se concrétise par une faible quantité d'intermédiaires détectée au cours de l'électrolyte.

I.14.Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons mis l'accent sur la pollution provenant des rejets industriels. Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus drastiques. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Il existe plusieurs techniques qui peuvent donner des résultats satisfaisants tel que l'adsorption, les procédés membranaires, l'oxydation chimique ou électrochimique, l'extraction liquide- liquide.

En ce qui concerne l'adsorption, elle n'est pas sélective et la régénération est compliquée et chère. Les procédés membranaires présentent certaines limitations comme la pression osmotique ou la rupture de la membrane et l'oxydation chimique ou électrochimique peut conduire à des produits plus toxiques. Par contre, l'extraction liquide -liquide consomme peu d'énergie et peut remplacer les techniques classiques comme la distillation et la cristallisation d'où l'intérêt d'utiliser cette technique.

Chapitre II : Extraction Liquide- Liquide

II.1-Introduction :

L'extraction liquide – liquide est une technique de séparation largement utilisée à l'échelle industrielle, dans des domaines aussi variés que l'hydrométallurgie classique, l'industrie nucléaire, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'industrie agroalimentaire. Les recherches bibliographiques récentes montrent que l'extraction liquide- liquide est de plus en plus employée dans le domaine industriel pour la récupération des substances organiques à partir des effluents aqueux résiduels pour éviter la contamination des eaux et de l'environnement. Cette méthode remplace des techniques de précipitation et de filtration, complétée par la technique d'échange d'anions, ou bien par adsorption sur charbon actif [53].

Par ailleurs, l'extraction liquide- liquide peut être envisagée pour la séparation de plusieurs composés, étant donné qu'elle consomme peu d'énergie et peut remplacer des techniques classiques comme la distillation et la cristallisation [53]. Actuellement, ce procédé de séparation est particulièrement employé lorsque les conditions technologiques ou physico-chimiques lui sont favorables, comme c'est le cas pour : la séparation de composés à température d'ébullition voisines (séparation de certains hydrocarbures aromatiques et aliphatiques), mélanges azéotropiques, la séparation des composés instables ou thermosensibles tels que la pénicilline (séparation rapide et non dégradante) , la séparation des métaux en solutions et le traitement des combustibles irradiés (concentrations de solutions sans apport d'énergie trop important) [53,54]. Ainsi, cette technique est considérée comme une opération importante du point de vue technologique et économique en raison de nombreuses applications dans divers secteurs.

L'application industrielle de l'extraction liquide- liquide passe par l'exploitation de connaissances relevant de domaines traditionnels (thermodynamique et cinétique du transfert de matière), mais aussi de domaines plus spécifiques (physico-chimie des interfaces).

II.2-Principe :

L'extraction liquide- liquide constitue une opération fondamentale en génie chimique. C'est un procédé qui permet la séparation d'un ou plusieurs constituants d'un mélange en mettant en profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles. Le système biphasique est composé d'une solution aqueuse contenant un ou plusieurs solutés et d'une solution organique composée d'un diluant non miscible à l'eau et un composé organique appelé extractant [53]. Les méthodes d'extraction se basent essentiellement sur le suivi d'équilibre, et donc le transfert de masse ne peut être ignoré.

En pratique, l'utilisation d'un procédé d'extraction liquide- liquide requiert trois opérations successives [53,55] :

- La mise en contact intime d'une solution d'alimentation, contenant les solutés à séparer avec une seconde phase liquide appelée solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés. Le solvant qui contient alors le ou les solutés est désigné sous le terme d'extract, la solution d'alimentation ayant perdu la majeure partie de ces mêmes constituants est appelée raffinat (Figure II.1). Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à l'équilibre thermodynamique et pratiquement à un état lié à sa vitesse de diffusion d'une phase dans l'autre.
- Après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extract et le raffinat) sous l'effet de la gravité naturelle à laquelle peut s'ajouter, dans certains cas, la mise en œuvre d'autres forces : force centrifuge, champs électrique...etc.
- La dernière étape correspond à la récupération du soluté désiré, cette étape est appelée désextraction par une solution aqueuse (recyclage de la phase organique).

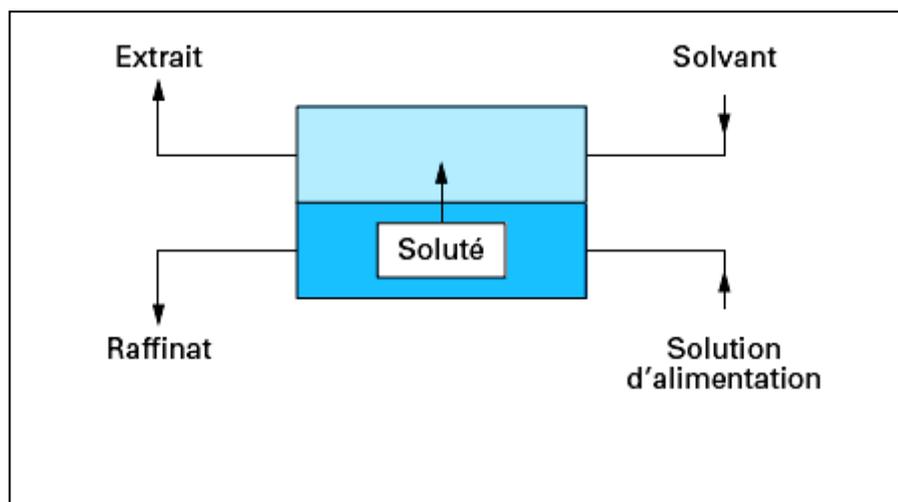


Figure.II.1 : Procédé d'extraction liquide-liquide

Les applications industrielles de l'extraction liquide-liquide se sont accrues rapidement depuis longtemps. Le premier procédé utilisé dans l'industrie du pétrole fut le procédé EDLENU en 1907, son objectif était d'éliminer les composés aromatiques des huiles de pétrole par traitement au dioxyde de soufre liquide [55].

Actuellement, l'extraction liquide-liquide joue un rôle très important dans divers secteurs industriels et ses applications couvrent les champs des industries de chimie organique, minérale, pétrochimique, nucléaire ...etc.

Le tableau II.1 donne une vue schématique des différentes applications de l'extraction liquide- liquide dans les industries.

Tableau II.1 : Application de l'extraction liquide-liquide [56]

Applications et état d'activité de l'extraction liquide- liquide		
Industrie	Applications	Activités
Pétrochimique	Production d'aromatiques Purification du pétrole Alkylation	Optimisation de procédés

Chimique	Synthèse de polymères, fibres Pesticides, herbicides	Optimisation et développement de procédés
Alimentaire et Pharmaceutique	Récupération des antibiotiques, et vitamines Purification des produits génétiques	Optimisation et développement de procédés
hydrométallurgique	Récupération et purification des métaux	Recherche de solvants plus efficaces
Nucléaire	Traitement des déchets	Développement de procédés
Environnementale	Traitement des eaux polluées Récupération et recyclage de sous produits	Optimisation et développement de procédés

II.3. Processus de l'extraction [56,57]:

L'extraction liquide- liquide est réalisée par le contact intime du solvant avec la solution à traiter dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs). La séparation des phases s'obtient par décantation gravimétrique.

Le passage du soluté dans le solvant aboutit théoriquement à un équilibre dans la composition des phases. L'obtention de cet équilibre est lié à la vitesse de diffusion du soluté d'une phase à l'autre.

Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. L'agitation du milieu a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase.

La séparation ou la décantation comprend la coalescence des fines gouttelettes de la phase dispersée en grosses gouttes, le regroupement de ces gouttes et leur

rassemblement en une phase continue distincte de l'autre. Les émulsions stables, c'est à dire qui ne présentent pas de phénomène de coalescence sont à proscrire.

La décantation sera d'autant plus rapide que l'on utilisera des liquides ayant des tensions superficielles élevées, ne donnant pas des gouttes trop petites (ordre du mm), dans une phase continue de faible viscosité. Des masses volumiques suffisamment éloignées favorisent l'opération.

III.4. Coefficient de distribution :

L'extraction liquide- liquide repose sur la différence de solubilité d'un soluté entre deux phases (aqueuse et organique). Le coefficient de distribution (ou de partage) se définit comme un paramètre expérimental, à une température donnée, qui exprime le rapport des teneurs (massiques ou molaires), d'un soluté entre ces deux phases. Cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : la nature et la concentration du soluté, la température, le pH et la composition du solvant. Ce coefficient est donné par l'expression mathématique suivante :

$$D = \frac{\bar{C}}{C} \quad \text{II.1}$$

Où \bar{C} est la concentration totale de l'espèce dans la phase organique et C est la concentration totale du soluté dans la phase aqueuse à l'équilibre.

II.5.Aspects cinétiques :

Il est bien connu que les données thermodynamiques posent le cadre général des procédés de séparation par extraction liquide- liquide, mais ne fournissent aucune information sur la vitesse à laquelle s'effectue le transfert d'un soluté d'une phase à l'autre.

Conventionnellement, le transfert de matière dans cette technique a été considéré comme un processus de diffusion entre deux phases qui dépendent des étapes successives suivantes [55-59] :

- La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase alimentation ;
- La diffusion à travers des films d'interface et l'interface ;
- La convection et la diffusion du soluté dans tout le volume de la phase extractante.

II.6. Equilibres liquide-liquide :

La mise en œuvre de l'extraction liquide- liquide nécessite la connaissance des équilibres entre les phases. Ils sont indispensables pour définir les paramètres opératoires du procédé et notamment le taux de solvant S/F (rapport massique ou volumique du solvant par rapport à l'alimentation) [61 ,63].

Si l'on ajoute un solvant (organique) liquide à une solution (aqueuse) renfermant un soluté, un équilibre de distribution du soluté entre les deux phases en présence apparaît. A mesure que ce transfert s'effectue, le potentiel chimique du soluté augmente dans la phase organique tandis qu'il s'abaisse dans la phase aqueuse. Lorsque les deux potentiels chimiques aboutissent à une égalité, l'équilibre est alors atteint, et les concentrations en soluté dans les deux phases restent fixes. Cet état d'équilibre est traduit par la règle des phases introduite par GIBBS :

$$\varphi + \nu = c + 2 \quad \text{II.2}$$

Où φ : nombre de phases mises en jeu,

ν : nombre de degré de liberté du système en question (les variables indépendantes du système)

c : nombre de constituants

Donc selon la règle des phases, un système ternaire liquide-liquide (soluté, solvant1, solvant 2) présente trois degrés de liberté [58]. Autrement dit, à une température et une pression fixes, la composition (concentration) du soluté dans une phase peut déterminer la composition de l'autre phase à l'équilibre.

II.7. Classification des différents systèmes d'extraction :

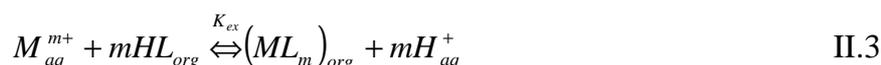
Plusieurs systèmes de classification existent dans la littérature. Cependant deux systèmes prédominent. Le premier est présenté par Tremillon [60] et le second par Marcus et Kertes[57]. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à ce dernier.

La classification de Marcus et Kertes est fondée sur le type de mécanisme mise en œuvre lors de l'extraction. Les auteurs différencient les extractants selon leurs propriétés chimiques. Quatre systèmes d'extraction sont recensés [57,60] :

- Extraction par échange de cations ;
- Extraction par échange d'anion ;
- Extraction par chélation ;
- Extraction par solvatation

II.7.1. Extraction par échange de cations :

Cette extraction est réalisée au moyen d'extractants qui sont des acides organiques lipophiles caractérisés par un groupement échangeur de proton (-COOH, -SO₃H, =NH₃-, -SH, H₂PO₃, -NH₂,...). L'extraction d'un cation métallique M^{+m}



Avec

$$K_e = \frac{[ML_m]_{org} [H^+]_{aq}^m}{[M^{m+}]_{aq} [HL]_{org}^m} \quad \text{II.4}$$

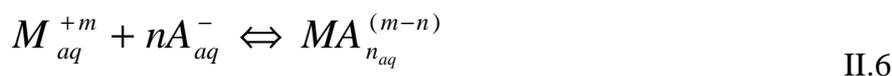
D'où

$$\log D = \log K_{ex} + m \log [HL]_{org} + mpH \quad \text{II.5}$$

Ces extractions sont sensibles au pH ; un pH élevé favorise l'extraction.

II.7.2. Extraction par échange d'anions :

Dans certains milieux aqueux, les ions métalliques peuvent se présenter sous forme de complexes anioniques.



Les extractions d'anions métalliers sont associées à des cations organiques [ammonium (R_4N^+), arsonium (R_4AS^+), phosphonium (R_4P^+)...] accompagnées par un anion minéral X^- . L'équilibre d'extraction correspond dans un échange d'anions qui doit satisfaire à l'électroneutralité des phases :



Avec

$$K_{ex} = \frac{[B_{(n-m)}^+MA_n^{-(n-m)}]_{org} [X^-]_{aq}^{(n-m)}}{[MA_n^{-(n-m)}]_{aq} [B^+X^-]_{org}^{(n-m)}} \quad \text{II.8}$$

D'où

$$\log D = \log K_{ex} + (n-m) \log [B^+X^-]_{org} + (m-n) \log [X^-]_{org} \quad \text{II.9}$$

D'après cette relation, l'augmentation de la concentration du cation organique (B^+, X^-) et la réduction de la concentration de l'anion X^- en phase aqueuse améliorent l'extraction.

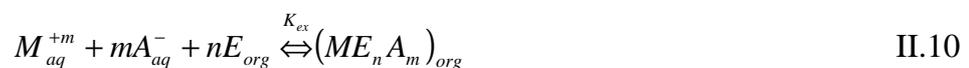
II.7.3. Extraction par chélation:

Dans ce cas, l'extractant possède simultanément une fonction acide faible (-OH ou -SH) et un groupement donneur de doublet électronique (atome d'oxygène ou d'azote) susceptible de se coordonner avec le métal. Celui-ci est alors extrait sous forme d'un chélate métallique. Par exemple, lors de l'extraction du cuivre par l'acétylacétone.

II. 7.4.Extraction par solvation :

Les extractants possèdent des groupements donneurs (O,N,S,P) sans proton labile. Par l'intermédiaire de ces groupements, l'extractant peut partiellement ou totalement remplacer les molécules d'hydratation du cation et solvater ou complexer le métal. L'espèce est extraite sous forme d'une paire d'ions complexe.

L'extraction par solvation d'un cation métallique M^{+m} d'un milieu aqueux contenant l'anion minéral A^- par un extractant E, est décrite par l'équilibre suivant :



Le coefficient de distribution est donné par l'expression suivante :

$$D = \frac{[ME_n A_m]_{org}}{[M^{+m}]_{aq}} \quad \text{II.11}$$

D'où

$$\log D = \text{Log}K_{ex} + m \log[A^-]_{aq} + n \log[E]_{org} \quad \text{II.12}$$

D'après cette expression, le coefficient de distribution D augmente avec l'augmentation de la concentration de l'extractant (E) dans la phase organique ou l'anion A^- dans la phase aqueuse.

II.8.Synergisme :

La littérature concernant l'extraction liquide- liquide donne de nombreux exemples d'extraction accrue par une combinaison de deux extractants, en comparaison de la somme des effets attendus pour les deux composants pris séparément. Ce phénomène, mis en évidence pour la première fois par Cunningham en 1954, fut appelé synergisme en 1958 par Blake et coll [64].

Le coefficient d'extraction observé expérimentalement, pour tout mélange de deux extractants E_1 et E_2 , peut donc être décomposé selon [64-65] :

$$K_{ext} = K_{ext1} + K_{ext2} + \Delta K \quad \text{II.13}$$

Où ΔK est l'amplitude de l'accroissement synergique de l'extraction. On peut alors trouver trois cas :

- $\Delta K > 0$, on est en présence d'un effet synergique,
- $\Delta K < 0$, il s'agit d'un effet antagoniste,
- $\Delta K = 0$, le système n'est pas synergique.

L'antagonisme peut être décrit comme la diminution du coefficient d'extraction d'un métal, soit par addition d'un excès de synergiste, soit par addition d'un réactif ou d'un diluant qui entre en compétition avec le métal en se combinant avec l'extractant.

II.9. Propriétés :

II.9.1. Propriétés de l'Extractant :

Le choix de l'extractant pour un procédé d'extraction liquide-liquide constitue une étape cruciale pour réaliser une extraction efficace. Généralement, il est déterminé suite à un compromis entre des considérations technico-économiques et propriétés physico-chimiques. Cependant il est impératif que l'extractant présente un certain nombre de caractéristiques, parmi lesquels on peut citer [58,63]:

- ✓ Avoir un fort coefficient de distribution vis-à-vis du soluté à extraire.
- ✓ Une faible solubilité ou pratiquement une insolubilité avec l'eau (si celle-ci représente la solution d'alimentation), ceci dans le but de minimiser la perte en solvant dans la phase raffinat et éviter que l'opération se transforme en un simple transfert de pollution.
- ✓ Une différence de masses volumiques de l'ordre de 10% entre les phases en présence (organique et aqueuse) est requise, ceci dans le but d'assurer une décantation aisée. Souvent, un deuxième élément est introduit dans la phase organique (diluant) afin d'en modifier la masse volumique de l'extractant (en l'augmentant ou en l'abaissant suivant son rapport à la masse volumique de l'eau).
- ✓ Une viscosité faible (moins de 3 MPa.s), la valeur de cette dernière conditionne la quantité d'énergie qu'il faudra fournir au système (agitation, pompes...) pour assurer une dispersion des phases favorables au transfert de matière.
- ✓ La tension interfaciale joue un rôle important puisqu'elle aussi détermine l'efficacité de la dispersion, une tension interfaciale trop élevée est défavorable à la dispersion réciproque des phases et par conséquent à un contact efficace. Par contre, une valeur trop basse de la tension interfaciale conduit à la formation d'émulsion stable : la décantation devient alors quasiment impossible.

- ✓ Une stabilité physico-chimique, l'extractant ne devra pas se dégrader sous l'effet d'une oxydation, d'une augmentation de la température ou du pH, il ne devra pas non plus participer à des réactions non réversibles avec les solutés.
- ✓ Pour la mise en œuvre du procédé, la toxicité, l'inflammabilité et la volatilité doivent être prises en considération. L'extractant utilisé doit être non toxique et non corrosif et pour éviter des pertes importantes, seul les extractants peu volatils peuvent intervenir dans un appareillage ouvert.
- ✓ Un extractant de point de congélation assez bas, afin qu'il ne cristallise ni se précipite au cours de l'extraction, est aussi préférable. Théoriquement, un extractant efficace devrait posséder pratiquement toutes les propriétés énoncées ci-dessus.

Cependant il est rare qu'un seul composé recouvre à la fois toutes ces propriétés, raison pour laquelle il est souvent préférable de cibler juste une ou deux propriétés les plus importantes au regard du rendement de l'extraction (extractant présentant de fort coefficient de distribution par rapport à un soluté donné par exemple). Il est alors possible de remédier à la déficience des autres paramètres par ajout dans le système d'un second extractant ou de diluant.

Enfin un compromis entre ces différents facteurs permettra la conception d'un procédé d'extraction plus compétitif sur le plan économique [58].

II.9.2. Propriétés du Diluant :

Souvent les extractants purs ne peuvent être utilisés seuls dans un procédé d'extraction liquide-liquide car leurs propriétés ne correspondent pas totalement ou en partie aux critères mentionnés précédemment. Dans ce cas l'ajout de diluant dans le système s'avère primordial [65].

On peut distinguer deux types de diluant:

- ✓ **diluants inertes** qui sont utilisés essentiellement pour modifier les propriétés physiques de la phase organique. Ils n'interviennent pas au niveau chimique pour influencer l'équilibre liquide-liquide.
- ✓ **diluants actifs** qui jouent un rôle au niveau du transfert du soluté entre les phases en modifiant la capacité de l'extractant et en empêchant la formation d'une troisième phase en solubilisant le produit de l'interaction extractant-soluté.

Le choix du diluant dépend des caractéristiques suivantes :

- ✓ Insolubilité avec l'eau.
- ✓ Faible viscosité.
- ✓ Une masse volumique différente de celle de la phase aqueuse d'au moins 120 Kg m^{-3} .
- ✓ Une tension interfaciale avec l'eau inférieure à 10 N m^{-1} .
- ✓ Une stabilité chimique et une absence de toxicité. Une température d'ébullition supérieure à 170°C dans le cas d'une élimination de l'eau par distillation.

II.10. Mécanismes d'extraction :

La distribution de constituants entre deux phases liquides est affectée par plusieurs facteurs. Parmi ces facteurs on peut citer le changement de l'activité des espèces chimiques qui est l'un des plus compliqués, il peut être traité statistiquement en introduisant des corrélations empiriques (équation de Pitzer [66-68], corrélation Othmer and Tobias[59], si la concentration de l'électrolyte est faible ou bien en faisant appel à l'un des modèles donnant les coefficients d'activités dans le cas des équilibres liquide-liquide par exemple UNIFAC(UNIquac Functional-group Activity Coefficient), UNIQUAC (UNIversal QUAsi Chemical) ou le NRTL (Non Random Two-Liquid) [67,68]. Cependant, dans le cas où les coefficients d'activité des espèces concernés peuvent être considérés comme constants, le comportement de la distribution liquide-liquide peut alors être expliqué par l'application de la loi d'action de masse, ce qui sera le cas pour le reste de ce travail.

Le principe général pour la distribution des espèces moléculaires, loi de distribution, a été introduit la première fois en 1872 par Berthelot et Jungfleisch et résumé thermodynamiquement par Nernst en 1891 [67,68]. Ce principe est la loi fondamentale en extraction liquide-liquide.

Lorsqu'un soluté M est distribué entre deux phases (aqueuse et organique) et est à l'équilibre avec $[M]$ et $[M]_{org}$ les concentrations dans la phase aqueuse et la phase organique respectivement, la loi de distribution est exprimée de la façon suivante :

$$M \leftrightarrow M_{or} \quad K_d = \frac{[M]_{or}}{[M]} \quad \text{II.14}$$

Les travaux de Nernst ont montré expérimentalement que K_d est indépendante de la concentration en soluté M à une température donnée, la validité de ce principe a été démontrée pour un large champ de composés organiques et inorganiques en équilibre entre un solvant organique et l'eau.

Le potentiel chimique de M dans les deux phases μ et μ_{org} est le même quand le soluté M est en équilibre entre les deux phases :

$$\mu^\circ + RT \ln[M] + RT \ln \gamma = \mu^\circ_{or} + RT \ln[M]_{or} + RT \ln \gamma_{or} \quad \text{II.15}$$

Avec :

μ° le potentiel chimique de M pour une hypothétique solution, idéal de 1 molaire.

γ est le coefficient d'activité molaire. A partir de cette équation, le rapport entre les concentrations du soluté dans les deux phases est donné par :

$$K_d = \frac{[M]_{or}}{[M]} = \left(\frac{\gamma}{\gamma_{or}} \right) e^{-(\mu^\circ_{or} - \mu^\circ)/RT} \quad \text{II.16}$$

Puisque le terme $(\mu^\circ_{org} - \mu^\circ) / RT$ est une constante à une température donnée, le rapport de distribution stochiometrique K_d est constant quand le rapport γ / γ_{org} est constant.

Donc la constante thermodynamique pour l'équilibre donné par l'équation (II.14) est exprimée en employant l'activité du soluté selon :

$$K_d^T = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad \text{II.17}$$

Elle devrait être constante à une température donnée. Elle peut aussi être exprimée en utilisant les coefficients d'activité :

$$K_d^T = \left(\frac{\gamma_{or}}{\gamma} \right) \left(\frac{[M]_{or}}{[M]} \right) = \left(\frac{\gamma_{or}}{\gamma} \right) K_d \quad \text{II.18}$$

Dans le cas où le soluté est le phénol, l'étude de la stoechiométrie, la formation des complexes et des équations donnant la constante de distribution deviennent moins évidentes dû au fait que le phénol est considéré comme un acide faible, il se dissocie en phase aqueuse et donc il se présente sous différentes formes (forme dissociée et non-dissociée) dont on a difficilement accès à partir des données expérimentales brutes d'une part et qui doivent forcément être prises en compte pour l'authenticité des bilans massiques d'autre part.

Afin de modéliser et d'optimiser le processus d'extraction de phénol par extraction liquide-liquide, la conception par ordinateur de tels procédés requiert un modèle physico-chimique pour les équilibres liquide-liquide d'un système multi-constituants (Par exemple phénol + eau + solvant organique) [60].

Les composés organophosphorés et plus particulièrement le Tributylphosphate apparaît comme étant un extractant efficace pour le phénol [56,62] et fera l'objet d'une analyse plus fine concernant les mécanismes d'extraction mis en jeu lors de son utilisation, dilué dans le n-heptane. La première introduction du Tributylphosphate comme extractant est due à PAGEL [69].

II.11. Modélisation du transfert de masse dans le cas des interfaces liquide-liquide :

Pour calculer la cinétique de transfert de masse d'une espèce contenue dans un liquide vers un autre liquide adjacent, il est important de maîtriser les mécanismes de transfert qui entrent en jeu au niveau de l'interface entre les deux liquides sachant que cette interface et les deux liquides en question peuvent être au repos ou en mouvement.

Il existe différents modèles qui permettent de décrire les mécanismes de transfert aux interfaces liquides, parmi lesquels, on trouve le modèle de la couche limite, le modèle de la couche limite turbulente, le modèle de Higbie et le modèle de Davies[70-73].

Le premier modèle est appelé aussi « théorie de double film », il permet de décrire la cinétique de transfert aux interfaces entre deux liquides. Son champ d'application concerne uniquement les mécanismes de transfert par diffusion moléculaire. Il ne prend pas en considération les conditions hydrodynamiques du milieu, ce qui restreint son utilisation.

Le modèle de la couche turbulente est similaire à la théorie du double film. De plus, il permet de prendre en compte d'éventuel mouvement turbulent dans les liquides. Les modèles de Higbie et Davies permettent eux aussi, par des relations empiriques de prendre en considération les conditions hydrodynamiques du milieu.

Dans ce qui suit, nous présentons une description détaillée de ces modèles de transfert. Pour chaque modèle, la détermination de la cinétique de transfert par le calcul du coefficient de transfert de masse sera réalisée.

II.11.1.Théorie du double film :

La théorie de double film, développée par Lewis et Whitman [71-73], suppose que chaque phase fluide a pour limite un film stagnant d'épaisseur e_i , dans lequel les phénomènes de transport n'ont lieu que par diffusion moléculaire. Dans le reste de la phase, la composition reste homogène. Si on considère une espèce M dont la concentration dans les deux phases adjacentes 1 et 2 (figure.II.2) est respectivement C_1 et

C_2 . Cette espèce tend à se répartir entre les deux phases en fonction d'un coefficient de partage D défini comme suit :

$$D = \frac{C_1^i}{C_2^i} \quad \text{II.19}$$

Où C_1^i et C_2^i représentent les concentrations de l'espèce M à l'interface.

Si on considère qu'il y'a un équilibre thermodynamique à l'interface, le flux de diffusion de l'espèce M dans la phase 1 s'écrit :

$$J = -D_1 \text{grad}C_1 = D_1 \frac{(C_1 - C_1^i)}{e_1} \quad \text{II.20}$$

Où D_1 est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce M dans la phase 1
 C_1^i : la concentration de l'espèce M à l'interface.

On définit K_1 le coefficient de transfert de l'espèce M dans la phase 1.

$$K_1 = \frac{J}{(C_1 - C_1^i)} \quad \text{II.21}$$

Ce qui donne le coefficient K_1 appelé aussi la constante de vitesse de diffusion :

$$K_1 = \frac{D_1}{e_1} \quad \text{II.22}$$

De la même façon pour la phase 2, on trouve l'expression du flux de diffusion massique (J) et la constante de vitesse de diffusion (K_2) :

$$J = -D_2 \text{grad}C_2 = D_2 \frac{(C_2^i - C_2)}{e_2} \quad \text{II.23}$$

$$K_2 = \frac{D_2}{e_2} \quad \text{II.24}$$

Les équations (II.21) et (II.23) permettent d'exprimer le flux J en fonction des concentrations à l'interface C_1^i et C_2^i .

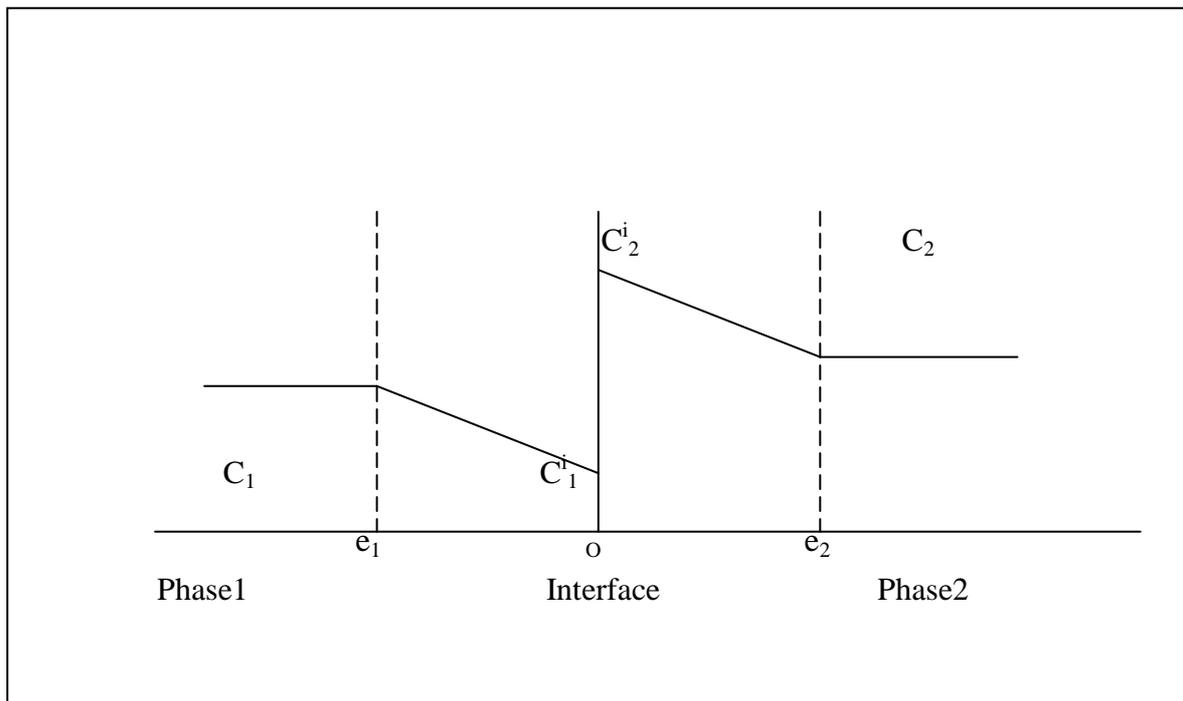


Figure.II.2 : Gradients de concentration d'une espèce M à une interface liquide- liquide

II.11.2. Théorie de la couche limite turbulente :

L'effet de l'agitation de l'interface est pris en compte dans ce modèle qui suppose qu'à haut nombre de Reynolds, en plus de la couche limite de diffusion, existe une deuxième couche limite hydrodynamique qui influe sur le transfert à l'interface. Dans ce cas, le transfert de matière n'est pas réalisé par diffusion moléculaire uniquement, mais par un régime de transfert mixte, c'est-à-dire à la fois par diffusion moléculaire et par diffusion turbulente [71].

L'expression du flux de matière de l'espèce M est donnée dans ce cas sous la forme suivante :

$$J = -(D_m + D_t) \text{grad} C_m \quad \text{II.25}$$

Où D_m et D_t représentent respectivement le coefficient de transfert moléculaire de l'espèce M et le coefficient de diffusion turbulente.

II.11.3. Modèle de Higbie :

Le modèle de Higbie a été proposé en 1935. C'est un modèle conçu pour les interfaces gaz- liquide mais qui peut être étendu aux interfaces liquide -liquide non déformées. Il prévoit que le transfert de masse à une interface entre deux liquides est contrôlé par le renouvellement périodique de l'interface dû aux mouvements convectifs [71]. Ceci permet de déduire le taux de transfert par la relation suivante :

$$K\alpha\sqrt{\frac{D_m V_0}{l}} \quad \text{II.26}$$

Où l, V_0 représentent respectivement l'échelle caractéristique de longueur de l'écoulement près de l'interface et la vitesse caractéristique de l'interface.

II.11.4. Modèle de Davies :

Levich (1962) donne pour définition du coefficient de transfert de masse le taux de diffusion de l'espèce chimique considérée à travers la couche de diffusion chimique. Le paramètre pertinent est donc l'épaisseur de cette couche.

Dans le cas où l'interface est en mouvement mais faiblement déformée, Davies (1972) adopte le même raisonnement que Levich et propose pour le calcul du coefficient de transfert, une corrélation expérimentale obtenue pour différents fluides. Il met en évidence l'échelle capillaire comme échelle pertinente des transferts puisque c'est la tension interfaciale qui limite la déformation de l'interface [62,69]. L'échelle capillaire notée l_c est liée à la tension interfaciale notée γ par la relation suivante :

$$l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}} \quad \text{II.27}$$

Où ρ, g représentent respectivement la masse volumique du fluide inférieure et le champ de gravité. Ainsi, Davies relie l'épaisseur de la couche de diffusion aux caractéristiques physique du fluide et la vitesse caractéristique de l'interface [69].

$$k = 0,32D_m^{0,5}V_0^{1,5}\rho^{0,5}\gamma^{-0,5} \quad \text{II.27}$$

II.12. Etudes déjà réalisées concernant l'élimination du phénol par l'extraction liquide-liquide :

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'étude de l'élimination du phénol par la technique d'extraction liquide- liquide. On peut citer quelques uns :

H.Jiang et coll (2003) ont étudié l'élimination du phénol par les alcools, les amines et les acides organiques. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans le tableau II.2 :

Tableau II.2 : Rendement d'extraction du phénol par les alcools, les amines et les acides organiques

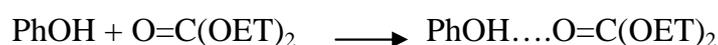
<i>R-OH</i>	<i>E (%)</i>	<i>R-NH₂</i>	<i>E (%)</i>	<i>R-COOH</i>	<i>E(%)</i>
C ₅ H ₁₁	75,20	C ₉ H ₁₉	73,50	C ₄ H ₉	48,10
C ₆ H ₁₃	77 ,00	C ₁₀ H ₂₁	74,80	C ₅ H ₁₁	45,20
C ₇ H ₁₅	85,30	C ₁₁ H ₂₃	78,30	C ₆ H ₁₃	44,70
C ₈ H ₁₇	93,80	C ₁₂ H ₂₅	82,50	C ₇ H ₁₅	43,90
C ₁₁ H ₂₃	92,40	C ₁₃ H ₂₇	88,00	C ₈ H ₁₇	44,00
C ₁₂ H ₂₅	91,40	C ₁₄ H ₂₉	92,40	C ₁₀ H ₂₁	43 ,40

Ces auteurs ont constaté que l'efficacité d'extraction du phénol augmente avec l'augmentation de la chaîne carbonique dans le cas des alcools et des amines, alors dans le cas des acides organiques, l'efficacité d'extraction diminue lorsque la chaîne carbonique augmente. Ils ont conclu, par un calcul théorique (logiciel Gaussien 98) que les alcools possèdent une efficacité d'extraction élevée comparées avec celles des amines et des acides carboniques.

Dans la même année 2004, *Z.Li et coll* ont étudié l'extraction liquide –liquide du phénol par un nouveau extractant synthétisé N-Octanoylpyrrolidine (OPOD) . Il a été observé lors de leurs travaux que OPOD peut mieux extraire le phénol dans un milieu acide (le coefficient de distribution est de 380). Ils ont établi un modèle mathématique basé sur la loi d'action de masse pour décrire les résultats expérimentaux de l'extraction

liquide- liquide du phénol. Ils ont également conclu que le complexe formé est de type 1 :1 ($C_6H_5OH.OPOD$).

J.Olejniczak et coll (2005) ont fait une étude comparative entre trois solvants à savoir l'hexane toluène et le diéthyl de carbonate pour l'extraction des phénols. Ce dernier possède une efficacité élevée par rapport aux deux autres solvants. Ils ont expliqué cette grande efficacité par la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement hydroxyle de phénol et l'atome d'oxygène du groupement carbonaté :



Ils ont également montré que l'efficacité dépend fortement de l'hydrophobicité du phénol et augmente avec l'augmentation du volume molaire.

L'utilisation du modèle de Abraham confirme que l'hydrophobicité du phénol est un facteur important qui affecte l'efficacité de l'extraction.

C.Yang et coll (2006) en se basant sur les études théoriques et expérimentales, ils ont sélectionné le méthyl isobutyl de cétone parmi certains solvants à savoir le diisopropyl d'éther (DIPE) acétate de butyl. Ils ont constaté que 93% du phénol est éliminé de la phase aqueuse. Ils ont également conclu que la température n'a pas beaucoup d'effet sur le procédé d'extraction liquide- liquide et que les valeurs de pH élevées donnent une mauvaise extraction.

J.Q.Xu et coll (2006) ont utilisé le QH-1 pour extraire le phénol des solutions aqueuses. Ils ont constaté que QH-1 est un extractant efficace pour le phénol (le coefficient de distribution est de 108,6) et que le processus d'extraction est contrôlé par le phénomène de diffusion. Ils ont également conclu que l'utilisation d'une cascade de trois compartiments peut atteindre une efficacité de 99% pour les deux opérations d'extraction et de la dés extraction.

Les influences de la température, de la concentration de NaOH et de la vitesse d'agitation ont fait l'objet d'une étude de récupération du phénol (dés extraction) par une

solution aqueuse de NaOH réalisée par *M.S.A.Palma et coll (2007)*. Ils ont constaté que la température et la vitesse de rotation ont une influence sur le coefficient de transfert de masse, alors que la concentration de la solution NaOH ne présente pas un effet significatif. Les résultats obtenus semblent intéresser certains industriels étant donné que la concentration résiduelle du phénol dans la phase organique est sous forme de traces.

II.13 .Conclusion :

La technique d'extraction liquide- liquide, son principe, son domaine d'application et ses limites ainsi que les différents systèmes d'extraction sont connus et largement exposés dans ce chapitre.

Plusieurs chercheurs se sont focalisés sur l'étude de la récupération du phénol et de ses dérivés à partir des solutions aqueuses par cette technique.

En particulier, l'extraction liquide- liquide a été couramment utilisée au laboratoire afin de traiter des effluents industriels pour les débarrasser des substances indésirables avant de les réintroduire dans l'environnement. Mais généralement, les chercheurs se sont exposés au multi- erreurs (manipulations, mesures...), c'est pour cette raison, nous avons utilisé les modèles de réseaux de neurones afin d'estimer le rendement d'extraction et de la régénération de la phase organique.

CHAPITRE III : Les Réseaux de Neurones

III.1.Introduction :

Les réseaux de neurones connaissent depuis quelques années un succès croissant dans divers domaines des sciences de l'ingénieur ; celui du génie des procédés n'échappe pas à cette règle. Malheureusement, la littérature fourmille d'exemples où la mise en œuvre des réseaux de neurones relève plus de la recette que d'une approche raisonnée. De plus, les connotations biologiques du terme « réseaux de neurones », et l'utilisation du terme d'apprentissage, ont introduit une grande confusion ; elles ont conduit à relier abusivement les réseaux de neurones à l'intelligence artificielle. Or l'intérêt des réseaux de neurones, dans le domaine des sciences de l'ingénieur, ne doit rien à la métaphore biologique : il est uniquement dû aux propriétés mathématiques spécifiques de ces réseaux.

Les réseaux de neurones ont prouvé leur efficacité dans plusieurs domaines : tels que le génie chimique, le traitement du signal, l'identification paramétrique, la commande des procédés non linéaire, l'estimation et la détection des défauts.

III.2.Historique :

Les recherches menées dans le domaine du connexionnisme ont démarré avec la présentation en 1943 par W. MCCulloch et W. Pitts [80] d'un modèle simplifié de neurone biologique communément appelé neurone formel. Ils montrèrent également théoriquement que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes.

En 1949, D.Hebb initie, dans son ouvrage "The Organization of Behavior", la notion d'apprentissage. Deux neurones entrant en activité simultanément vont être

associés (c'est-à-dire que leurs contacts synaptiques vont être renforcés). On parle de loi de Hebb et d'associationnisme.

En 1958, F. Rosenblatt développe le modèle du Perceptron. C'est un réseau de neurones inspiré du système visuel. Il possède deux couches de neurones : une couche de perception (sert à recueillir les entrées) et une couche de décision. C'est le premier modèle pour lequel un processus d'apprentissage a pu être défini.

S'inspirant du perceptron, Widrow et Hoff, développent, dans la même période, le modèle de l'Adaline (Adaptive Linear Element). Ce dernier sera, par la suite, le modèle de base des réseaux de neurones multi-couches.

En 1969, Les recherches sur les réseaux de neurones ont été pratiquement abandonnées lorsque M. Minsky et S. Papert ont publié leur livre « Perceptrons » (1969) et démontré les limites théoriques du perceptron, en particulier, l'impossibilité de traiter les problèmes non linéaires par ce modèle.

En 1982, Hopfield développe un modèle qui utilise des réseaux totalement connectés basés sur la règle de Hebb pour définir les notions d'attracteurs et de mémoire associative. En 1984 c'est la découverte des cartes de Kohonen avec un algorithme non supervisé basé sur l'auto-organisation et suivi une année plus tard par la machine de Boltzman (1985).

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 (PMC) ne possède pas les défauts mis en évidence par Minsky. Proposé pour la première fois par Werbos, le Perceptron Multi-Couche apparaît en 1986 introduit par Rumelhart et simultanément, sous une appellation voisine, chez Le Cun (1985). 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. [81,82]

III.3. Principes des réseaux de neurones :

III.3.1. modèle de neurone

Les réseaux de neurones sont des réseaux fortement connectés de processeurs élémentaires (neurones) fonctionnant en parallèle, où un neurone formel est une fonction algébrique paramétrée, non linéaire en ses paramètres, à valeurs bornées [83-85].

Selon Dreyfus et al. (2002), les réseaux de neurones entrent dans le champ de l'analyse statistique de données, où la forme de la fonction de distribution de la variable étudiée n'a pas besoin d'être gaussienne, ni même d'être connue. Cette propriété leur confère un grand avantage dans l'étude des phénomènes complexes [81].

Le neurone formel est l'élément essentiel d'un réseau de neurones. C'est un opérateur mathématique très simple : il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieures, et une sortie. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids de connexions ou poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire (dite fonction d'activation) de cette somme pondérée. Son schéma de fonctionnement est donné sur la figure III.1 :

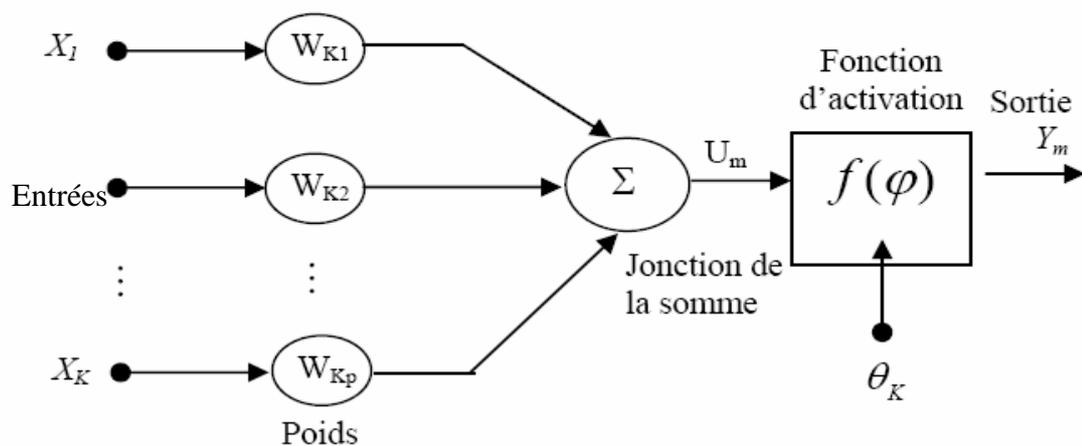


Figure III.1 : Modèle non linéaire de neurone

Plus précisément, chaque neurone se compose de deux éléments :

- La jonction de somme U_m qui additionne les signaux d'entrée après les avoir multipliés par la matrice des poids w_i .
- La fonction d'activation f qui reçoit deux signaux : la sortie de la jonction de somme et la valeur "biaisée" θ_k .

La sortie du neurone est alors une fonction non linéaire d'une combinaison des entrées pondérées par les poids, et à laquelle on ajoute la valeur biaisée constante [81-83]. On peut définir la sortie Y_m du neurone par :

$$Y_m = f(\varphi) = f(U_m + \theta_k) \quad \text{III.1}$$

Le choix d'une fonction d'activation se révèle être un élément constitutif important des réseaux de neurones. Il existe plusieurs types de fonctions d'activation, certaines sont linéaires, exponentielles, à seuil, gaussiennes mais les plus utilisées sont non linéaires, et en particulier la fonction sigmoïde et la tangente hyperbolique (voir annexe V).

III.4. Architecture des réseaux de neurones :

III.4.1 Principes

Comme leur nom l'indique, les réseaux de neurones sont organisés autour d'un ensemble de neurones interconnectés de manière à former un système avec une ou plusieurs entrées et une ou plusieurs sorties [85,86].

Le principe de fonctionnement est le suivant : on dispose d'une base de connaissances constituées de couples (entrées-sorties) et on veut utiliser cette base pour entraîner une mémoire informatique à raisonner en prenant en compte comme référence cette base empirique [84].

Sur le plan architectural, on distingue deux grands types de réseaux :

III.4.2. Les réseaux de neurones bouclés :

Les sorties de certains neurones sont renvoyées au même neurone ou à un neurone d'une couche précédente. L'information peut se déplacer dans les deux sens et tels réseaux ont des propriétés de systèmes dynamiques [87,88].

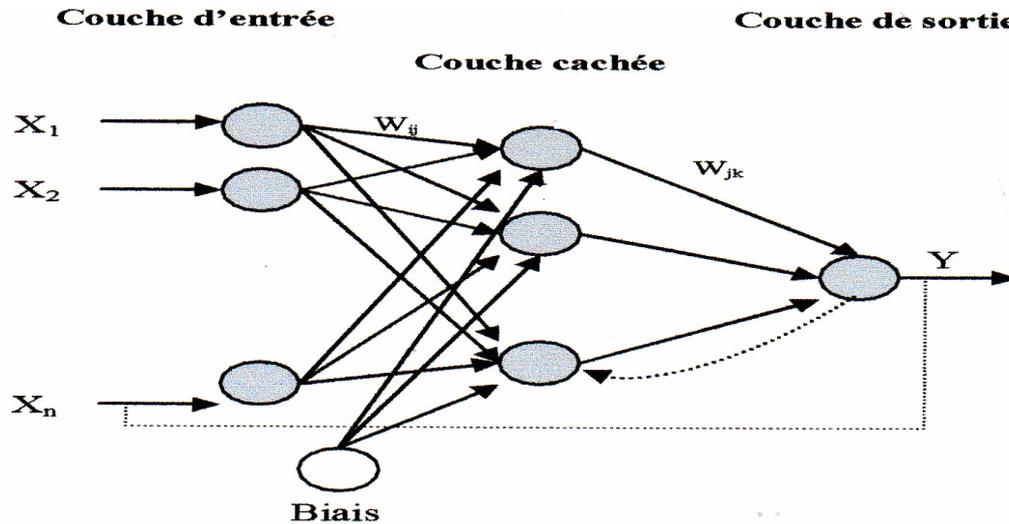


Fig III.2 : Architecture d'un réseau de neurone dynamique (bouclé)

III.4.3. Les réseaux de neurones non bouclés :

Un réseau de neurone non bouclé est une composition de fonction réalisée par des neurones formels interconnectés entre eux. L'information circule de la couche d'entrée vers la couche de sortie par l'intermédiaire de connexions unidirectionnelles, sans bouclage. Le temps n'intervient pas de manière fonctionnelle. [87,88]

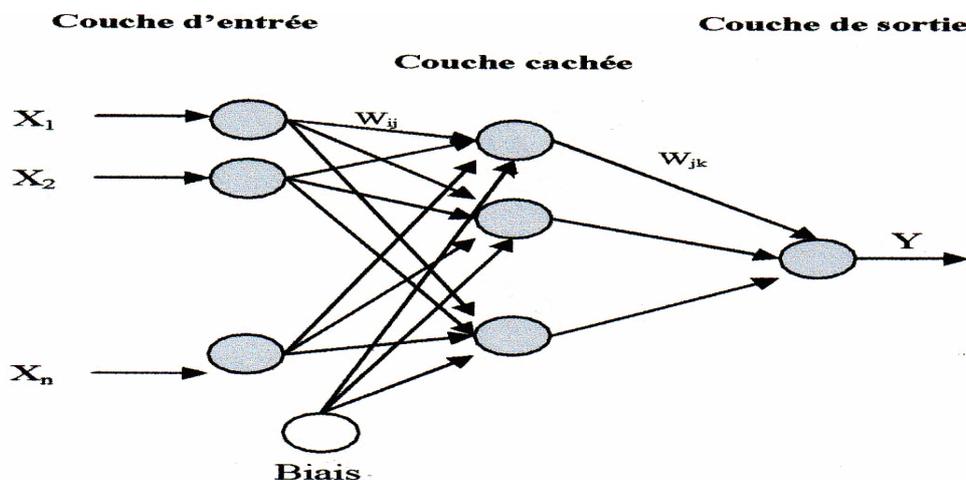


Fig III.3 : Architecture d'un réseau de neurone non bouclé

Les réseaux de neurones non bouclés sont des objets statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, de modélisation de processus statiques non linéaires, alors que les réseaux de neurones bouclés sont utilisés pour effectuer des tâches de modélisation de systèmes dynamiques, de commande de processus, ou de filtrage [87].

Dans notre cas, le réseau non bouclé est donc mieux adapté. Parmi ces réseaux, nous avons choisi le modèle classique, le Perceptron Multicouches (PMC) dont les principes sont exposés dans ce qui suit.

III.5. Etude d'un modèle neuronique : Le Perceptron multicouches

III.5.1. Historique du modèle :

Les travaux de McCulloch et Pitts ont abouti à la définition du neurone formel et ceux de Hebb ont fourni une explication synaptique du mécanisme d'apprentissage.

Cependant, les chercheurs se trouvaient toujours confrontés au problème d'expliquer les fonctionnalités du cerveau par celles de ses structures. A la fin des années 1950, un modèle neuronique solide fut présenté par Rosenblatt, soit le Perceptron. Ce modèle a pour propriétés :

- D'être suffisamment complexe pour pouvoir obtenir des comportements intéressants.
- D'être suffisamment simple et précis pour que ses performances puissent être prédites et analysées.
- Et surtout d'être en accord avec certaines données biologiques.

Le perceptron fut par la suite repris et amélioré par plusieurs autres chercheurs. Mais c'est en 1986 que ce modèle acquies ses lettres de noblesse, grâce aux travaux de Rumelhart et Mc Clelland qui ont présenté un algorithme d'apprentissage pour le Perceptron multicouche : l'algorithme de rétro propagation de l'erreur [88,89].

III.5.2.Présentation du modèle :

Le Perceptron Multicouches (PMC) est un réseau de neurones non bouclé caractérisé par une structure bien particulière : ses neurones sont organisés en couches successives où les informations circulent dans un seul sens, de la couche d'entrée vers la couche de sortie. Les neurones d'une même couche ne sont pas interconnectés [90]. Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne.

Le PMC est composé de plusieurs couches, qui s'appellent, par convention : la couche d'entrée, la couche cachée et la couche de sortie [90-93]:

III.5.2.1.Couche d'entrée :

Cette couche représente toujours une couche virtuelle associée aux entrées du système, composée des cellules d'entrée qui correspondent aux k variables d'entrée. Ces neurones ont une fonction d'activation dite 'identité', laissant passer l'information sans la modifier.

III.5.2.2.Couches cachées :

Chaque couche est composée d'un ou plusieurs neurones, dont la fonction d'activation est de la famille des sigmoïdes. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés.

III.5.2.3.Couche de sortie :

Elle constitue l'interface du réseau avec l'extérieur. Les neurones de cette couche ont une fonction d'activation linéaire ou non, suivant la nature du problème à résoudre. Ses sorties correspondent aux sorties du système.

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées ; ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et programment une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties, à l'aide d'une transformation non linéaire.

La figure III .4 illustre la structure de ce type de réseau.

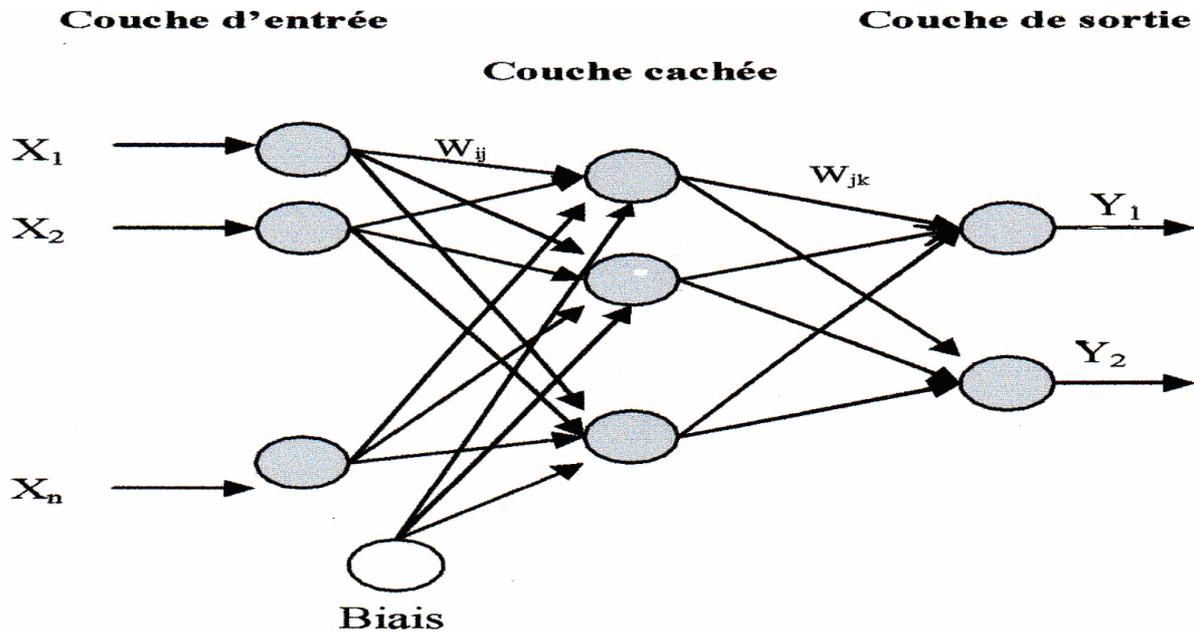


Fig III. 4: Structure générale de PMC

III.6. Construction d'un modèle

La construction d'un modèle implique dans un premier temps le choix des échantillons des données d'apprentissage, de test et de validation. Le choix du type de réseau intervient dans un second temps.

Les quatre grandes étapes de la création d'un réseau de neurones sont détaillées comme suit [90].

III.6.1. Construction de la base de données et choix des échantillons

Le processus d'élaboration d'un réseau de neurones commence par la construction d'une base de données et le choix des échantillons. Il faut donc déterminer les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.

Cette étape est cruciale et aide à déterminer le type de réseau le plus approprié pour résoudre un problème donné. En particulier, la façon dont se présente l'échantillon conditionne le type de réseau, le nombre de cellules d'entrée et de sortie et la façon dont il faudra mener l'apprentissage, le test et la validation [82].

Afin de développer une application à base de réseaux de neurones, il est nécessaire de disposer de deux bases de données, une pour effectuer l'apprentissage et l'autre pour tester le réseau obtenu et déterminer ses performances.

Pour mieux contrôler la phase d'apprentissage, il est souvent préférable de posséder une troisième base de données appelée " base de validation croisée" [90,93]. Les avantages liés à l'utilisation de cette troisième base de données seront exposés dans les paragraphes suivants.

Notons qu'il n'y a pas de règle pour déterminer ce partage d'une manière quantitative, néanmoins chaque base doit satisfaire aux contraintes de représentativité de chaque classe de données et doit généralement refléter la distribution réelle, c'est-à-dire la probabilité d'occurrence des diverses classes [94].

Généralement, les bases de données subissent un prétraitement qui consiste à effectuer une normalisation appropriée tenant compte de l'amplitude des valeurs acceptées par le réseau.

Les valeurs d'entrées et de sortie sont normalisées dans un intervalle spécifique afin de donner à chaque paramètre la même influence statistique. De plus, un problème additionnel peut survenir à cause d'une possible saturation de la sortie si la somme pondérée des entrées de PMC $\sum w_i x_i$ est dans la partie asymptotique de la fonction d'activation

III.6.2. Définition de la structure du réseau

La détermination de l'architecture optimale est restée pendant longtemps un problème ouvert. Il existe actuellement diverses méthodes empiriques mettant notamment en jeu des tests statistiques pour une vaste classe de réseaux [93].

Comme nous l'avons mentionné, nous avons retenu le Perceptron Multicouches comme base du modèle. Nous structurons ce réseau en précisant le nombre de couches et de neurones cachés pour que le réseau soit en mesure de reproduire ce qui est déterministe dans les données.

III.6.2.1. Nombre de couches cachées :

Mis à part les couches d'entrée et de sortie, il faut décider le nombre de couches intermédiaires ou cachées. Sans couche cachée, le réseau n'offre que de faibles possibilités d'adaptation. Néanmoins, il a été démontré qu'un Perceptron Multicouches avec une seule couche cachée pourvue d'un nombre suffisant de neurones, peut approximer n'importe quelle fonction avec la précision souhaitée [89,92].

III.6.2.2. Nombre de neurones cachés :

Chaque neurone peut prendre en compte des profils spécifiques de neurones d'entrée. Un nombre plus important permet donc de mieux " coller " aux données présentées mais diminue la capacité de généralisation du réseau. Il faut alors trouver le nombre adéquat de neurones cachés nécessaires pour obtenir une approximation satisfaisante.

Le nombre de neurones cachés dépend du type de données dont on dispose. Suivant les cas, on utilisera différentes méthodes d'optimisation de ce dernier.

En général, ce nombre est déterminé par des règles empiriques. Suivant les auteurs, la taille de la couche cachée doit être :[93]

- Soit égale à celle de la couche d'entrée
- Soit égale à 75 % de celle-ci
- Soit égale à la racine carrée du produit du nombre de neurones dans la couche d'entrée et de sortie

Dans notre cas, nous avons préféré d'augmenter le nombre de neurones jusqu'à ce que les performances du modèle construit en terme de déviation standard de l'erreur de modélisation soient acceptables.

III.6.3. Apprentissage

Une fois l'architecture choisie, elle doit subir une phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les coefficients synaptiques de telle manière que les sorties du

réseau de neurones soient, pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage, aussi proches que possibles des sorties " désirées ". Celles-ci correspondent à la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou à la sortie du processus que l'on veut modéliser [87].

L'apprentissage correspond donc à la phase du développement du réseau durant laquelle les coefficients synaptiques sont modifiés jusqu'à l'obtention du comportement désiré.

III.6.3.1.Type d'apprentissage :

Il existe de nombreux types de règles d'apprentissage qui peuvent être regroupées en trois catégories : les règles d'apprentissage supervisé, non supervisé et renforcé. Mais l'objectif fondamental de l'apprentissage reste le même : soit la classification, l'approximation de fonction ou encore la prévision [99,93].

a- Apprentissage supervisé :

Un apprentissage est dit supervisé lorsque l'on force le réseau à converger vers un état final précis, en même temps qu'on lui présente un motif. Ce genre d'apprentissage, constitué de plusieurs exemples de types entrées- sorties.

La procédure usuelle dans le cadre de la prévision est l'apprentissage supervisé (ou à partir d'exemples) qui consiste à associer une réponse spécifique désirée à chaque signal d'entrée. La modification des poids s'effectue progressivement jusqu'à ce que l'erreur (ou l'écart) entre les sorties du réseau (ou résultats calculés) et les résultats désirés soit minimisée.

Cet apprentissage n'est possible que si un large jeu de données est disponible et les solutions soient connues pour les exemples de la base d'apprentissage.

b- Apprentissage renforcé :

L'apprentissage renforcé est une technique similaire à l'apprentissage supervisé à la différence qu'au lieu de fournir des résultats désirés au réseau, on lui accorde plutôt un grade qui est une mesure du degré de performance du réseau après quelques itérations.

Les algorithmes utilisant la procédure d'apprentissage renforcé sont surtout utilisés dans le domaine des systèmes de contrôles.

c- Apprentissage non supervisé :

L'apprentissage non supervisé consiste à ajuster les poids à partir d'un seul ensemble d'apprentissage formé uniquement de données. Aucun résultat désiré n'est fourni au réseau.

Dans ce cas l'apprentissage consiste à détecter les similarités et les différences dans l'ensemble d'apprentissage. Les poids et les sorties du réseau convergent, en théorie, vers les représentations qui capturent les régularités statistiques des données. Ce type d'apprentissage est également dit compétitif et /ou comparatif. L'avantage de ce type d'apprentissage réside dans sa grande capacité d'adaptation reconnue comme une auto-organisation [94].

Dans notre étude, comme nous disposons des valeurs de sortie, nous avons choisi l'apprentissage supervisé, mettant en jeu un algorithme d'optimisation. Ce dernier cherche à minimiser, par des méthodes d'optimisation non linéaire, une fonction de coût qui constitue une mesure de l'écart entre les réponses réelles du réseau et ses réponses désirées [81].

Cette optimisation se fait de manière itérative, en modifiant les poids en fonction du gradient de la fonction de coût : le gradient est estimé par une méthode spécifique, dite la règle du gradient de l'erreur (delta rule).

C'est une des règles les plus utilisées pour l'apprentissage supervisé de réseaux de neurones. Initialement développée pour résoudre des problèmes de traitements adaptatifs du signal, elle a conduit ensuite à un algorithme connu sous le nom de l'algorithme de rétropropagation du gradient de l'erreur ou encore "Back-propagation" [92].

On distingue deux étapes dans la phase d'apprentissage :

- Une phase de propagation, qui consiste à présenter une configuration d'entrée au réseau, puis à la propager à celle de sortie en passant par les couches cachées.
- Une phase de rétropropagation, qui consiste, après le processus de propagation, à minimiser l'erreur commise sur l'ensemble des exemples présentés, erreur considérée comme une fonction des poids synaptiques [93]. Cette erreur représente la somme des différences au carré entre les réponses calculées et celles désirées pour tous les exemples contenus dans l'ensemble de l'apprentissage.

III.6.4. Validation :

Enfin, la dernière étape doit permettre d'estimer la qualité du réseau obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Elle permet à la fois d'apprécier les performances du système neuronal et de détecter le type de données qui posent problème. Si les performances ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

III.7. Avantage et limites des réseaux de neurone :

Les réseaux neuroniques peuvent être utilisés dans n'importe quel problème qui dispose d'un ensemble de données d'entraînement. Il est aussi prouvé qu'avec les réseaux neuroniques on peut modéliser toute fonction continue incluant celles modélisées par des méthodes de statistique, et plus souvent avec plus de performance et de précision [90]. En plus, l'avantage majeur de n'importe quel réseau neuronique est son approche non-paramétrique. Ils ne demandent aucune connaissance antérieure de la distribution des modèles.

Récemment, il y a eu plusieurs tentatives pour modéliser une grande variété de problèmes dans différents domaines en utilisant l'approche neuronique. A titre d'exemple citons les applications suivantes : la reconnaissance des formes, le traitement adaptatif des signaux, le contrôle de la températures [93]. Dans la majorité de ces applications, les réseaux neuroniques ont été jugés comme étant un outil promoteur de modélisation.

III.7.1. Avantages des réseaux de neurones :

Les avantages des réseaux de neurones sont facilement justifiés sur la base de considérations pratiques :

- La capacité de modéliser des problèmes complexes ;
- Une plus grande liberté et flexibilité que les approches conventionnelles ;
- La capacité d'extraire l'information nécessaire à partir d'un nombre fini d'exemples ;
- La capacité d'apprendre avec des données qui contiennent des bruits ;
- La possibilité de rassembler à la fois la simplicité relative des approches agrégées et l'avantage théorique des approches désagrégées sans la complexité de ces dernières ;
- La capacité de modéliser des problèmes qui présentent une grande variété de données multidimensionnelles ;
- Ils vont au-delà de la simple régression en permettant d'obtenir automatiquement la forme de la fonction recherchée tout en ajustant cette forme aux données ;
- La facilité de l'implantation de la méthode d'apprentissage en continu pour les réseaux neuroniques justifie à elle seule l'utilisation de ces réseaux pour la commande des procédés ;
- La structure parallèle des réseaux permet de réduire énormément le temps de calcul.

III.7.2.Limites des réseaux de neurones :

Les limites des réseaux de neurones sont :

- L'absence d'interprétation de valeurs de poids (les connexions) et l'impact relatif de chaque variable d'entrée sur les variables de sorties ;
- La capacité de prédiction n'est pas toujours améliorée avec plus d'apprentissage ; les résultats obtenus avec lesquels il a été entraîné sont précis, mais la prédiction avec les données qui n'appartiennent pas à l'ensemble d'entraînement est faible (problème de sur - apprentissage)
- Il peut avoir une erreur moyenne très petite avec les données d'apprentissage, mais il peut ne pas justifier cette performance avec les données d'un test indépendant (problème de généralisation).

III.8.Organigramme de construction d'un modèle neuronal

En résumé les étapes principales de la construction d'un modèle neuronal optimal sont rappelées dans la figure III.3.

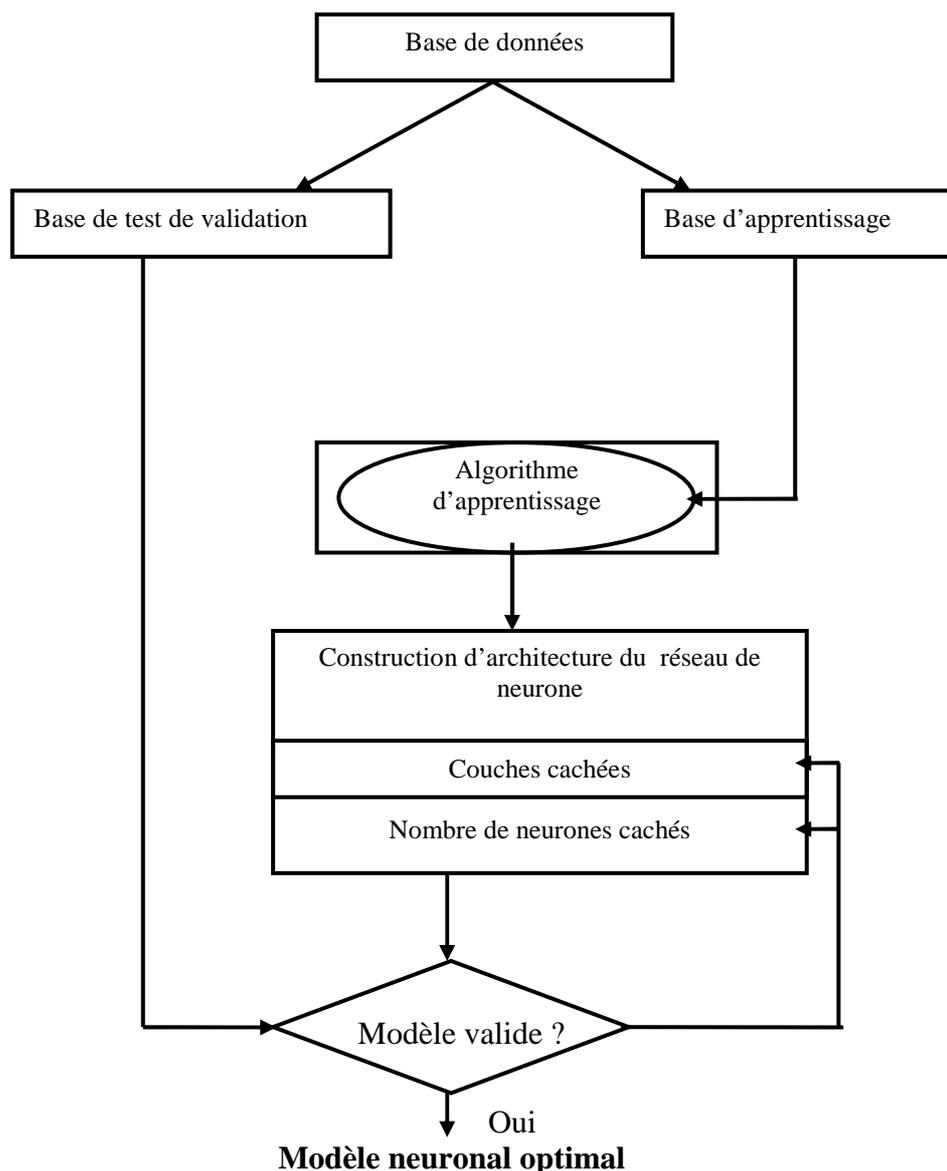


Figure III.3 : Organigramme de conception d'un réseau de neurone

III.9. Application des réseaux de neurones dans les procédés chimiques :

Les réseaux de neurones ont prouvé leur efficacité dans le domaine chimique. Dans le contexte de l'extraction liquide-liquide, nous constatons que l'utilisation des réseaux de neurones devient de plus en plus intense.

Chouai et al (2000) présentent une nouvelle application des réseaux de neurones pour la modélisation d'une installation chimique pilote : une colonne pulsée d'extraction liquide-liquide. Ce procédé de séparation présente un comportement non seulement variant dans le temps mais aussi un comportement hautement non linéaire.

Habituellement, les modèles physiques de simulation des installations chimiques décrivant certains aspects de l'hydrodynamique et du transfert de masse sont statiques ou très complexes exigeant un temps de calcul excessif. Les auteurs ont montré qu'il est possible d'améliorer avec succès les prédictions à travers l'utilisation d'un réseau de neurones multicouches (PMC) au lieu du modèle physique du processus.

Les caractéristiques dynamiques non-linéaires et complexes ainsi que les transitions variantes dans le temps inhérentes au processus d'extraction liquide-liquide motivent l'application des techniques non-linéaires de commande. Dans ce cadre, *Mjalli (2005)* a utilisé des algorithmes de contrôle à base de réseaux de neurones pour commander les compositions des produits d'un extracteur d'agitation de Scheibel. Un algorithme de commande prédictive a été mis en application pour commander l'extracteur. Il a constaté que la commande prédictive est capable de résoudre efficacement le problème de servocommande avec des mouvements minimum du contrôleur.

Par ailleurs, *Tambourgi et al (2006)* ont proposé l'utilisation de la modélisation par les réseaux de neurones pour l'extraction du cytochrome b5. Dans ce travail, des modèles de réseaux de neurones avec des architectures optimisées pour l'extraction est continue et en lot du cytochrome b5 ont été développés. Ils ont observé que parmi les modèles développés, le meilleur ajustement a été obtenu avec l'algorithme d'apprentissage de la régularisation Bayésienne.

Messikh et al (2007) ont appliqué la technique des réseaux de neurones pour étudier l'influence des paramètres du processus d'extraction liquide-liquide sur le rendement d'extraction du phénol des eaux de rejets. Les résultats obtenus montrent que les modèles développés se concordent parfaitement avec les données expérimentales et peuvent être utilisés pour l'optimisation des paramètres du processus d'extraction.

Notons que dans tous ces travaux, le réseau de neurones utilisé est celui du perceptron multi-couches (PMC), bien qu'il est aussi possible d'utiliser également d'autres types de réseaux de neurones comme celui des fonctions radiales de base (RBF) ou celui des modèles neuropolynomiales que nous avons déjà tenté de proposer pour

traiter le problème d'optimisation des paramètres du processus d'extraction par la technique de membranes liquides émulsionnées [98]. Les modèles PMC ont occupé une position privilégiée dans la communauté de réseaux de neurones, sans doute en raison de leur simplicité, de leur pouvoir de représentation, de leur relation au système biologique et pour diverses raisons historiques.

Dans un autre contexte, *Molga (2002)* a présenté les nouveaux aspects de la modélisation par réseaux de neurones des réacteurs chimiques. Il a élaboré une méthode universelle pour créer une famille de modèles neuronaux, utile pour tout type de réacteur et de système de réactions chimiques. Il a proposé des méthodes pour choisir les entrées-sorties du signal, l'architecture du réseau de neurones, la méthode d'apprentissage, le nombre et la qualité des données de l'apprentissage et il a largement discuté leur influence sur l'exactitude des prédictions obtenues.

Serra et coll (2002) ont utilisé les réseaux de neurones artificiels pour modéliser la cinétique d'une réaction chimique qui n'obéit à aucun modèle cinétique. Les réseaux de neurones ont été formés pour prédire les résultats d'une réaction basée sur les conditions du réacteur. La structure retenue pour le réseau développé comporte quatre couches : une couche d'entrée avec quatre neurones correspondant aux conditions de fonctionnement, deux couches cachées avec huit neurones dans la première et six dans la deuxième et une couche de sortie qui comprend trois neurones déterminant les résultats désirés.

Simon (2006) a développé un autre modèle neuronal pour modéliser l'évolution d'une réaction industrielle triphasique dans un réacteur batch et la transposer de l'échelle pilote (laboratoire) à l'échelle industrielle.

V.D.Nguyent et coll (2007) ont utilisé une structure de réseau de neurones artificiel, pour prévoir et estimer les équilibres liquide-vapeur d'un système ternaire (ethanol-1-propanol- eau), composé d'une couche cachée avec huit neurones, deux couches cachées avec sept neurones dans la première et six dans la deuxième et une couche de sortie qui comprend quatre neurones. La comparaison des résultats avec celles

obtenus par le modèle de Tan- Wilson (modèle de coefficients d'activités) donne une déviation d'ordre de 0,01%.

P.Gandhidasan et coll (2008) ont élaboré une nouvelle approche basée sur les réseaux de neurones artificiels pour déterminer la pression de vapeur de trois solutions déshydratantes inorganiques. Ce modèle capable de prédire la pression de vapeur et la température d'ébullition sans déterminer tous les points exacts de divers diagrammes.

III.10.Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé les définitions essentielles relatives aux réseaux de neurones. Nous avons notamment distingué entre les réseaux de neurones bouclés et non bouclés.

Nous avons aussi mis l'accent sur un type de réseau de neurones qui est le perceptron multicouches (PMC), l'utilisation des réseaux de neurones comme outils de modélisation par apprentissage. Ces derniers permettent d'ajuster des fonctions non linéaires très générales à des ensembles de points.

Ensuite, nous avons présenté les avantages et les limites concernant la modélisation par les réseaux de neurones.

Enfin, nous avons décrit les applications des réseaux de neurones en chimie et surtout dans le domaine du génie chimique.

Chapitre IV : Optimisation des Paramètres d'Extraction liquide-liquide du phénol

IV.1. Introduction :

La technique séparative utilisée dans ce travail est l'extraction liquide- liquide, technique courante de l'industrie chimique qui est basée sur le transfert de matière entre deux liquides non ou partiellement miscibles : une phase aqueuse contaminée et une phase organique appelée solvant qui est choisie en fonction de son affinité et sa sélectivité pour les éléments à extraire.

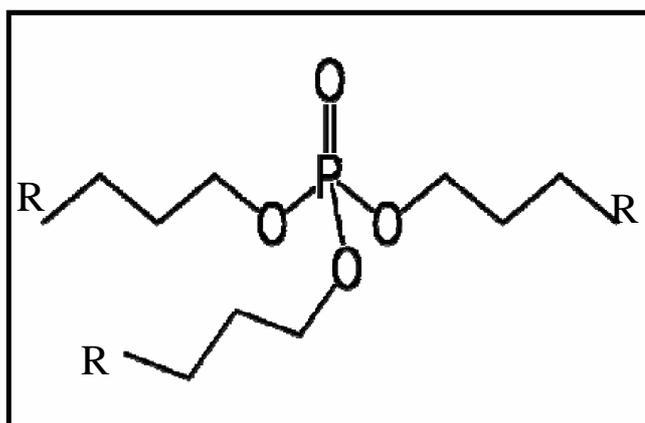
Le polluant ciblé dans cette étude est le phénol ; c'est un polluant qui provient de la fabrication de la peinture, du papier, des plastiques et des industries pétrochimiques et pharmaceutiques...etc.

IV.2. Produits :

IV.2.1. Extractant Tributyl de phosphate (TBP) :

Parmi les solvants utilisés dans l'extraction liquide- liquide, notre choix s'est porté sur le Tributyl de phosphate (TBP) comme extractant du phénol. Ce choix se justifie par le fait que le TBP présente une affinité prononcé par rapport au phénol et que les mécanismes qu'il peut engendrer dans un tel système sont relativement simples.

La formule développée du TBP est présentée sur la figure IV.1



FigureIV.1 : Configuration du Tributyl de phosphate ($R=C_4H_9$)

Comme cela a été mentionné auparavant, l'extractant choisi pour ce travail est le Tributyl de phosphate, le tableau IV.1 suivant résume ses propriétés physiques.

TableauIV.1 : Propriétés Physiques du Tributyl de phosphate

Formule	$C_{12}H_{27}O_4P$
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire ($g.mol^{-1}$)	266 ,32
Masse Volumique ($kg.L^{-1}$)	0,979 à 25°C
Viscosité (mPa.s)	3,56 à 25°C
Point d'ébullition	298 °C à 760 mm Hg
Point de Fusion	< -80 °C
Solubilité dans l'eau ($g.100mL^{-1}$)	0,6

Le Tributyl de phosphate présente donc des propriétés physiques intéressantes pour un procédé d'extraction, outre son affinité chimique vis-à-vis du phénol, il présente un haut point d'ébullition. Néanmoins, sa viscosité importante ainsi que sa masse volumique proche de celle de l'eau nécessitent d'utiliser un autre composé organique (diluant) pour faciliter l'extraction.

Le Tributyl de phosphate utilisé lors des expériences est fourni par « Aldrich » avec une pureté de 99% massique.

IV.2.2. Diluant (Heptane) :

Les caractéristiques physico-chimiques du Tributyl de phosphate, plus particulièrement sa viscosité relativement élevée ($\mu = 3,56 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 25°C) et sa masse volumique proche de l'unité ($\rho = 0,98 \text{ Kg/l}$ à 25°C) ne permettent pas d'employer cet extractant à l'état pur dans un procédé d'extraction. Par conséquent, il est primordial de le mélanger avec un diluant de viscosité et de masse volumique faibles, afin de faciliter la décantation et éviter une consommation excessive d'énergie au cours du mélange. Le diluant choisi est le n-heptane, c'est un liquide incolore, volatil de faible odeur. Il est pratiquement insoluble dans l'eau ($3 \mu\text{g/ml}$ à 20°C) mais miscible à de nombreux solvants organiques.

Le n- heptane, fourni par « Aldrich », est choisi comme un diluant : c'est un alcane aliphatique dont les propriétés physiques sont résumées sur le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Propriétés Physiques de l'Heptane

Formule	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$
Etat Physique	Liquide Incolore
Masse Molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	100.20
densité	0.68
Point d'ébullition	98°C
Viscosité ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	0,42 à 20°C

IV.3. Appareillage et Méthodes Analytiques :

La concentration du phénol dans la phase aqueuse est déterminée par la méthode spectrophotométrie. Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil de type (Shimadzu UV 1605) piloté par ordinateur. La longueur d'onde est obtenue directement par balayage automatique (270nm).

La concentration du phénol dans la phase organique est obtenue par un bilan massique.

$$C_0V_0 = CV + \overline{C}\overline{V} \quad \text{IV.1}$$

Où :

C_0 : La concentration initiale du soluté dans la phase aqueuse ;

V_0 : Le volume initial de la phase aqueuse ;

C : La concentration du soluté en équilibre dans la phase aqueuse ;

V : Le volume de la phase aqueuse en équilibre avec la phase organique ;

\overline{C} : La concentration du soluté en équilibre dans la phase organique ;

\overline{V} : Le volume de la phase organique en équilibre avec la phase aqueuse ;

Chaque échantillon est analysé trois fois consécutivement sous ces mêmes conditions opératoires et la valeur moyenne est reportée.

IV.4. Extraction liquide-liquide :

Pour réaliser une extraction liquide-liquide, deux opérations distinctes doivent être effectuées :

- ✓ Le mélange intime des deux phases.
- ✓ La séparation des deux phases par décantation.

Le principe de l'extraction liquide-liquide est basé sur le transfert du soluté de la phase aqueuse vers la phase organique, qui forme un système de deux phases non miscibles avant et après l'agitation. Cette technique est influencée par plusieurs paramètres à savoir :

- La concentration de l'extractant [TBP]
- La vitesse d'agitation (V_{ag})
- Le temps d'agitation (t_{ag})
- Le rapport de la phase organique sur la phase aqueuse (O/A)
- La température (T)
- Le pH de la phase aqueuse

IV.5. Optimisation des paramètres de l'extraction liquide-liquide :

Dans cette partie, consacrée à l'optimisation du procédé de l'extraction liquide-liquide, il est extrêmement important de bien connaître l'évolution des facteurs qui gouvernent l'efficacité de cette technique.

Ainsi, pour avoir plus de détails sur la performance de l'extractant TBP lors de l'extraction du phénol, il est fondamental d'utiliser un paramètre caractérisant l'efficacité de l'extraction (rendement d'extraction) :

$$E(\%) = \frac{C_0V_0 - CV}{C_0V_0} \times 100 \quad \text{IV.2}$$

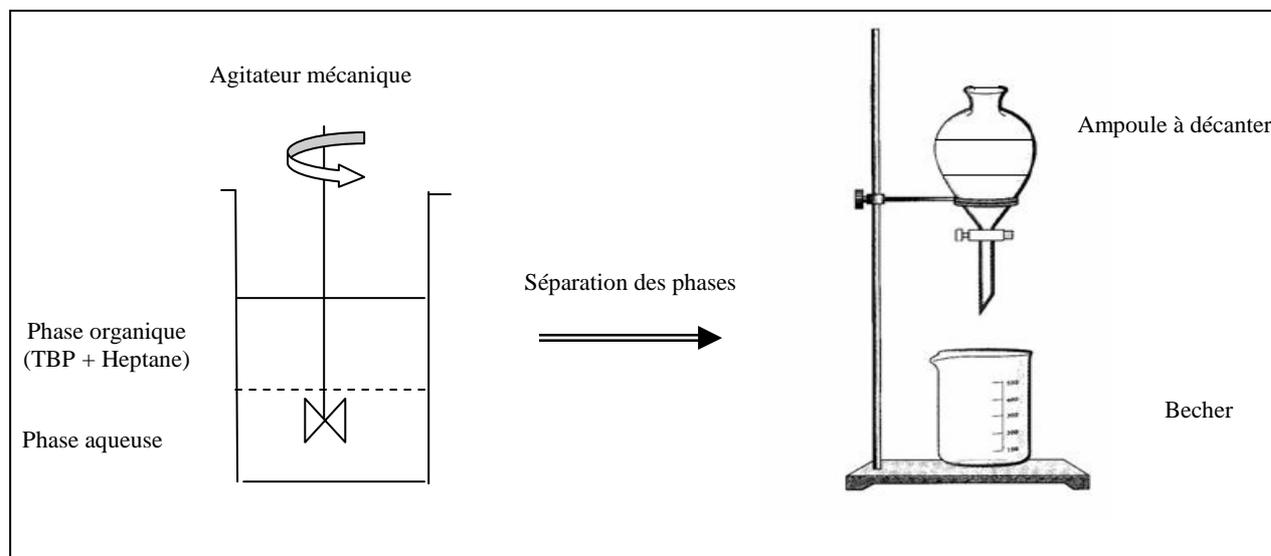


Figure IV.2 : Schéma opératoire de l'extraction liquide- liquide

IV.5.1. Mode opératoire :

Dans un b cher 50 ml, on transvase un volume de la phase aqueuse (A) puis on ajoute un volume de la phase organique (O). Après un temps d'agitation, on laisse le mélange décanter dans une ampoule à décanter pendant 15 à 20 minutes. Le dosage du phénol dans la phase aqueuse est réalisé par la méthode spectrophotométrie.

IV.5.2. Influence du temps d'agitation (t_{ag}) :

L'objectif à ce stade est de mettre en évidence l'influence de la durée d'agitation sur le rendement d'extraction. Pour cela, nous avons varié ce paramètre entre 2min et 15min. les autres paramètres sont maintenus constants :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- Le rapport O/A : 1
- Concentration de l'extractant (TBP) : 10%
- Température : 19°C
- pH de la phase aqueuse : 5.47

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau 1 (annexeVII) et la figureIV.3

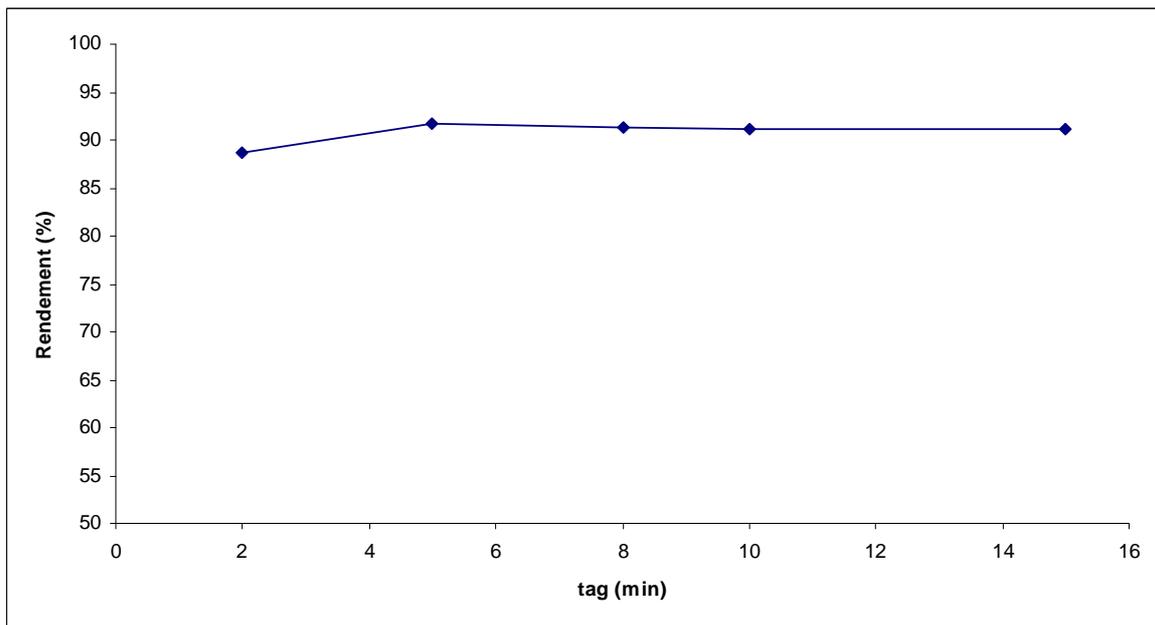


Figure IV.3 : Influence du temps d'agitation sur le rendement d'extraction du phénol

D'après les résultats obtenus, représentés sur la figureIV.3, on constate que le meilleur temps de contact (d'agitation) est de 5min, on obtient un rendement de 91,78%. Au delà de 5min, les valeurs de rendement restent constantes, ce qui se traduit sur le

graphe par un palier. Ce dernier, explique qu'on atteint l'équilibre, saturation de la phase organique par le phénol et qu'au-delà de 5min le temps de contact n'a plus d'influence.

IV.5.3. Influence de la concentration de l'extractant (TBP) :

Le procédé d'extraction liquide- liquide du phénol a été étudié pour une gamme de concentration de TBP allant de 10% à 50%, sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- Le rapport O/A: 1
- Température : 19°C
- pH de la phase aqueuse : 5.47

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.2 (annexeVII) et la figureIV.4

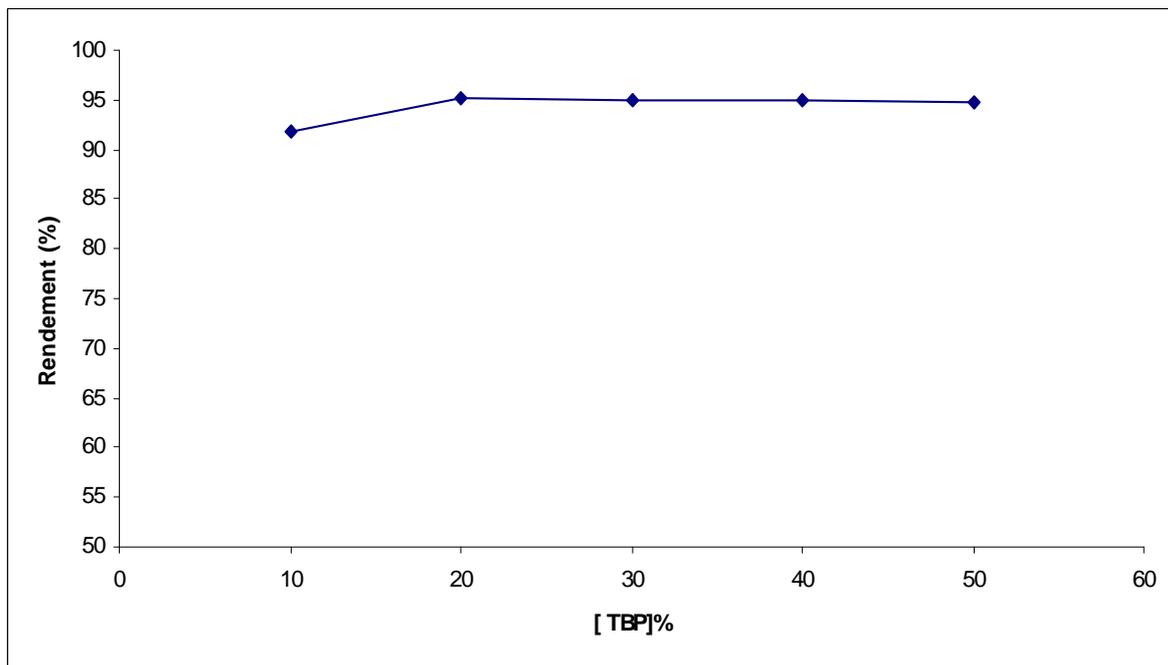


Figure IV.4 : Influence de la concentration de l'extractant (TBP) sur le rendement d'extraction du phénol

D'après les résultats obtenus, représentés sur la figureIV.4, on constate que le rendement optimal (95,16%) est obtenu pour un pourcentage de TBP égal à 20%. Au

delà de cette valeur, le rendement décroît légèrement cela est dû à l'augmentation de la viscosité de la phase organique qui est engendrée par l'ajout du volume du TBP qui est très visqueux. Cette viscosité a pour effet d'augmenter l'épaisseur du film organique et par conséquent une baisse du coefficient de transfert de matière (ralentissement du phénomène d'extraction).

IV.5.4. Influence du rapport O/A

Nous avons testé l'influence du rapport de la phase organique sur la phase aqueuse (O/A) sur le rendement d'extraction. L'objectif est de déterminer la valeur du rapport O/A donnant le meilleur rendement sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- Concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- Température : 19°C
- pH de la phase aqueuse : 5.47

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.3 (annexeVII) et la figureIV.5

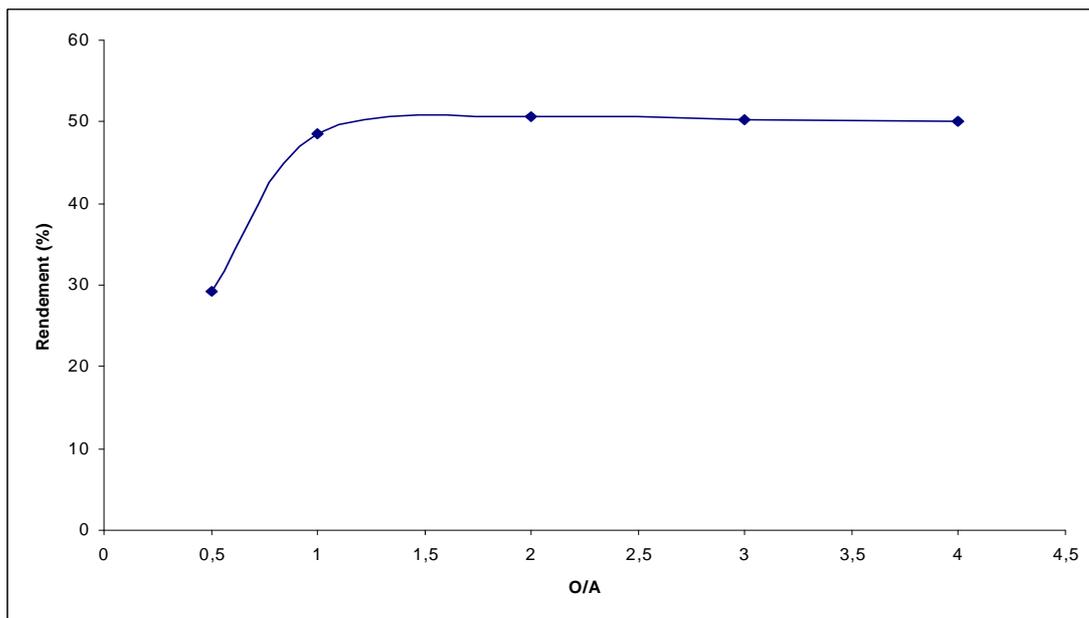


Figure IV. 5 : Influence du rapport O/A sur le rendement d'extraction du phénol

D'après les résultats obtenus, illustrés sur la figure IV.5, on remarque que le rendement d'extraction optimal pour une valeur de O/A égal à 2 donnant un rendement égal à 96,45%. Pour une valeur du rapport O/A supérieure à 2, la viscosité de la phase organique ralentit le phénomène d'extraction du phénol en augmentant la résistance au transfert (épaisseur du film, cisaillement difficile...).

IV.5.5. Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag}) :

Afin de vérifier l'influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction, nous avons fait varier la vitesse d'agitation de 150tr/min à 400tr/min. les autres paramètres sont maintenus constants :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Le rapport O/A : 2
- Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- Concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- Température : 19°C
- pH de la phase aqueuse : 5.47

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.4 (annexe VII) et la figureIV.6

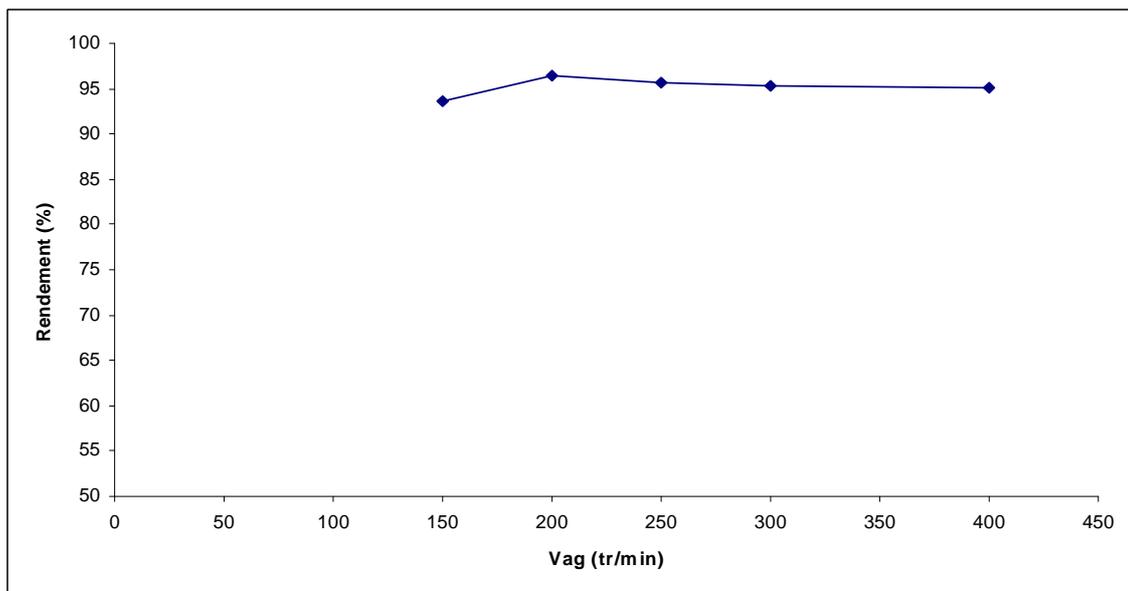


Figure IV.6 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction du phénol

La figure IV.6 illustre la variation du rendement d'extraction en fonction de la vitesse d'agitation. On remarque que le meilleur rendement est obtenu avec une vitesse d'agitation égale à 200 tr/min. L'augmentation de la vitesse d'agitation donne un rendement d'extraction presque constant, cela peut s'expliquer par le fait que l'épaisseur des films diffusionnels est suffisamment faible pour que la résistance diffusionnelle soit négligeable et que le transfert est limité uniquement pour la réaction chimique entre l'extractant et le polluant.

IV.5.6. Influence de la température (T) :

L'influence de la température a été explorée dans le domaine de 19°C à 35°C, tous les autres paramètres sont fixes :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- Le rapport O/A : 2
- La concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- pH de la phase aqueuse : 5.47

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.5 (annexe VII) et la figureIV.7

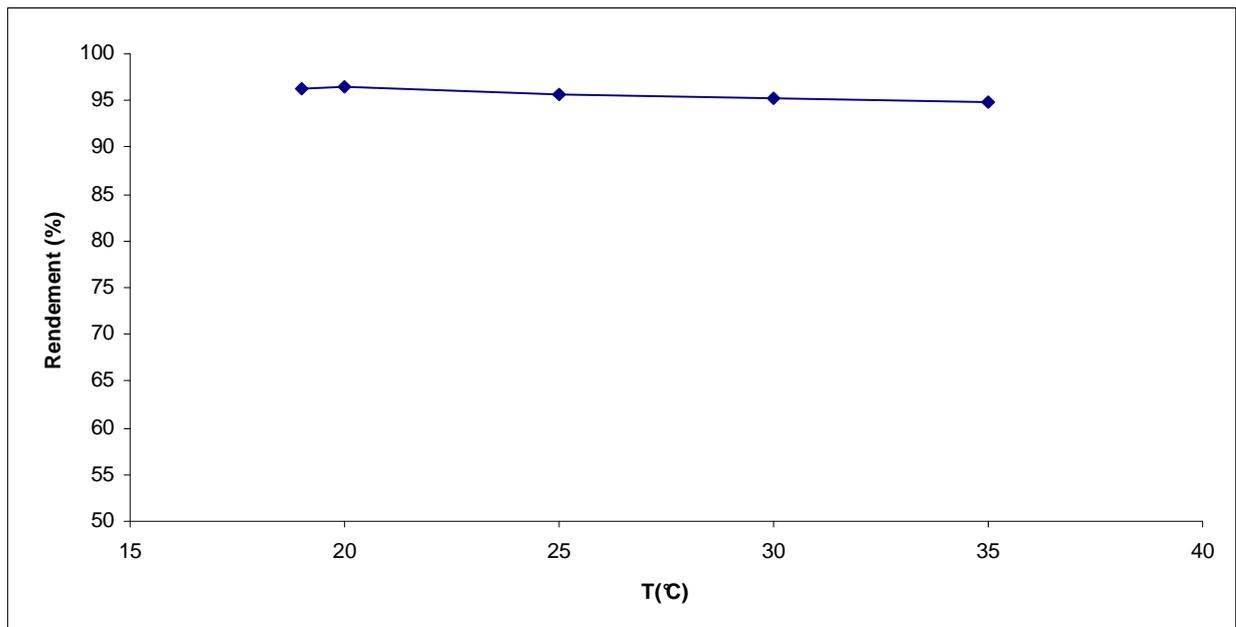


Figure IV.7 : Influence de la température sur le rendement d'extraction du phénol

D'après les résultats obtenus (figure IV.7), on observe que la température n'a pas une grande influence sur l'extraction liquide – liquide du phénol dans l'intervalle de température comprise entre 20°C et 35°C. La température optimale donnant le meilleur rendement (96,45%) est égale à 20°C. A partir d'une température de 50°C la phase organique est complètement miscible dans la phase aqueuse, l'extraction devient impossible (n'a pas de sens) car on est en présence d'une seule phase. On choisie la température 20°C qui est à notre avis un choix économique et très pratique car la plupart des effluents sont à la température ambiante [75,77].

IV.5.7. Influence du pH :

Pour évaluer l'influence du pH sur le rendement d'extraction liquide- liquide du phénol, nous avons fait varier ce paramètre entre 4 et 10, les autres paramètres sont constants :

- Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- Le rapport O/A : 2
- Concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- Température : 19°C

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.6 (annexe VII) et la figureIV.8

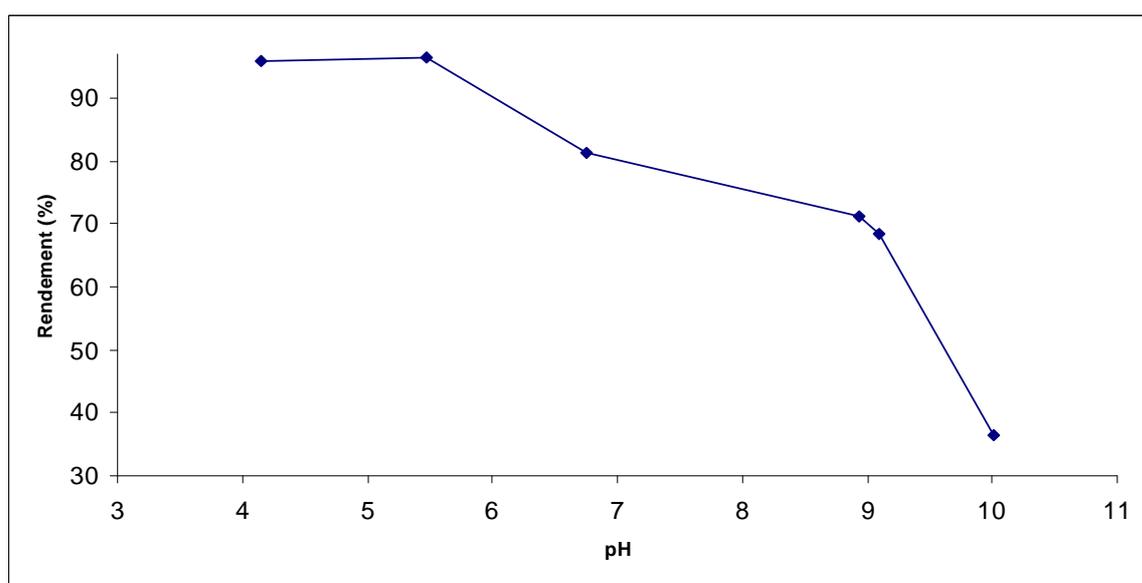


Figure IV.8 : Influence de la température sur le rendement d'extraction du phénol

On observe d'après la figure IV.8 que l'extraction du phénol ($pK_a=9,8$) dépend beaucoup du pH de la phase aqueuse. Pour un pH compris entre 4 et 5 (milieu acide) l'extraction est meilleure est atteint un rendement d'extraction égal à 96,47%. Pour une valeur de pH supérieur à 5,47 le rendement d'extraction décroît. Cette diminution du rendement est accentuée d'une façon remarquable dans le milieu basique (pH supérieur à 7). Ceci est expliqué par le fait que le phénol en milieu basique est instable et se transforme en phénolate (dissociation) [75,77, 105].

IV.6. Conclusion :

L'extraction liquide -liquide du phénol par le tributyl de phosphate donne un rendement élevé 95.73% dans les conditions suivantes :

- ❖ Concentration initiale du Phénol : 300 mg/l
- ❖ Temps d'agitation t_{ag} : 5min
- ❖ Concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- ❖ Le rapport O/A : 2
- ❖ Vitesse d'agitation V_{ag} : 200 tr/min
- ❖ Température : 20°C
- ❖ pH de la phase aqueuse : 5.47

IV.7. Désextraction:

Une fois que, les paramètres influençant l'étape d'extraction liquide-liquide sont évalués, on passe à la deuxième étape complémentaire qui est la désextraction. Cette étape consiste à régénérer (recycler) la phase organique pour la débarrasser totalement ou partiellement du phénol.

Dans cette partie, nous allons étudier l'évolution du rendement d'extraction en fonction des paramètres suivants :

- Le rapport de la phase organique sur la phase aqueuse (O/A)
- La concentration de la soude (NaOH) en phase aqueuse
- Le temps d'agitation (t_{ag})
- La vitesse d'agitation (V_{ag})

Vu que l'extraction liquide-liquide du phénol est favorisée dans un milieu acide, l'opération de la désextraction est effectuée par une solution basique (NaOH) [36,77].

IV.7.1. Mode opératoire :

D'abord, on fait une extraction liquide-liquide dans les conditions optimales, puis on récupère la phase organique dans une ampoule à décanter, cette dernière est mise en contact avec une phase aqueuse basique ou phase de désextraction (solution de soude) dont la concentration est égale à 0.2M.

Après une agitation, on laisse le mélange au repos pendant 15 min dans une ampoule à décanter. La phase aqueuse est dosée par la méthode spectrophotométrie.

IV.7.2. Influence du rapport O/A

La détermination de l'influence du rapport de la phase organique sur la phase aqueuse O/A sur le rendement de désextraction a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du solvant $C_{org} = 284.7\text{mg/l}$
- Vitesse d'agitation $V_{ag} = 200\text{tr/min}$

- Temps d'agitation $t_{ag} = 5\text{min}$
- Concentration de la solution de soude $[\text{NaOH}] = 0.2\text{ M}$

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.1 (annexe VIII) et la figureIV.9

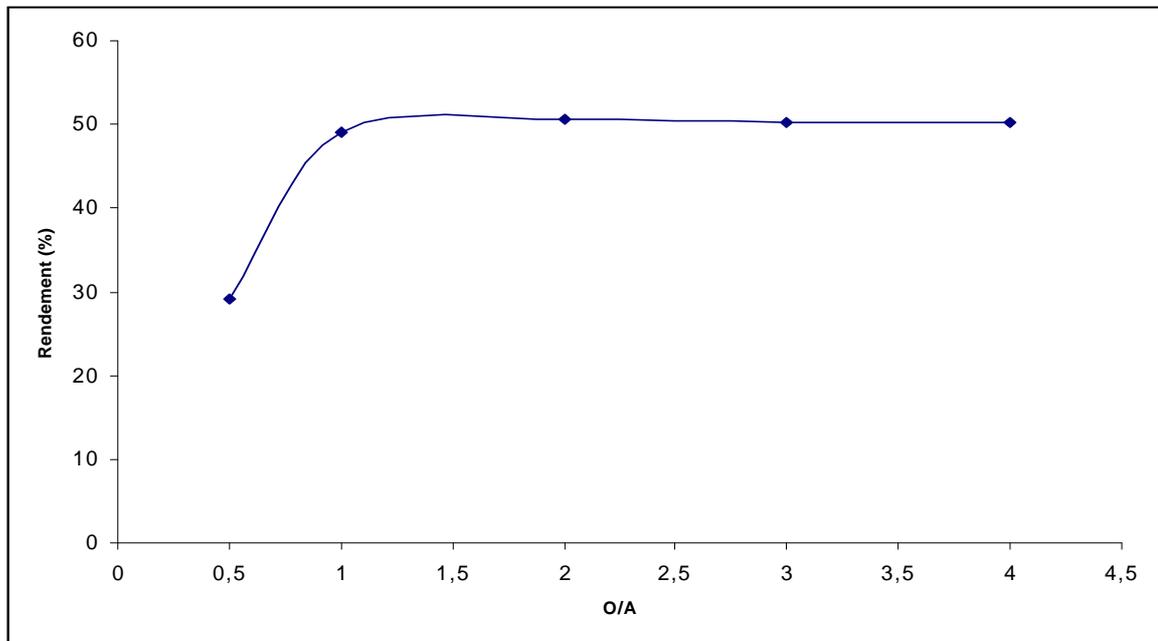


Figure IV.9 : Influence du rapport O/A sur le rendement de la dés extraction

La figure IV.9 illustre les résultats du rendement de la dés extraction du phénol en fonction du rapport O/A. Les résultats montrent que le meilleur rendement (50,59%) de dés extraction du phénol est obtenu pour un rapport O/A égal à 2. Au-delà de cette valeur, on constate que le rendement de dés extraction reste constant quelque soit le rapport O/A. Ceci se traduit par le fait que le rapport O/A n'a plus d'influence, on prendra un rapport égal à 2, pour des raisons économique, dans la suite des expériences.

IV.7.3. Influence de la concentration de la solution basique [NaOH]:

L'évolution de la concentration de NaOH sur le rendement de dés extraction est déterminée à partir des conditions opératoires ci-dessous :

- Concentration initiale du solvant $C_{org} = 284.7\text{mg/l}$
- Vitesse d'agitation $V_{ag} = 200\text{ tr/min}$

- Temps d'agitation $t_{ag} = 5\text{min}$
- Le rapport O/A = 2

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.2 (annexe VIII) et la figureIV.10

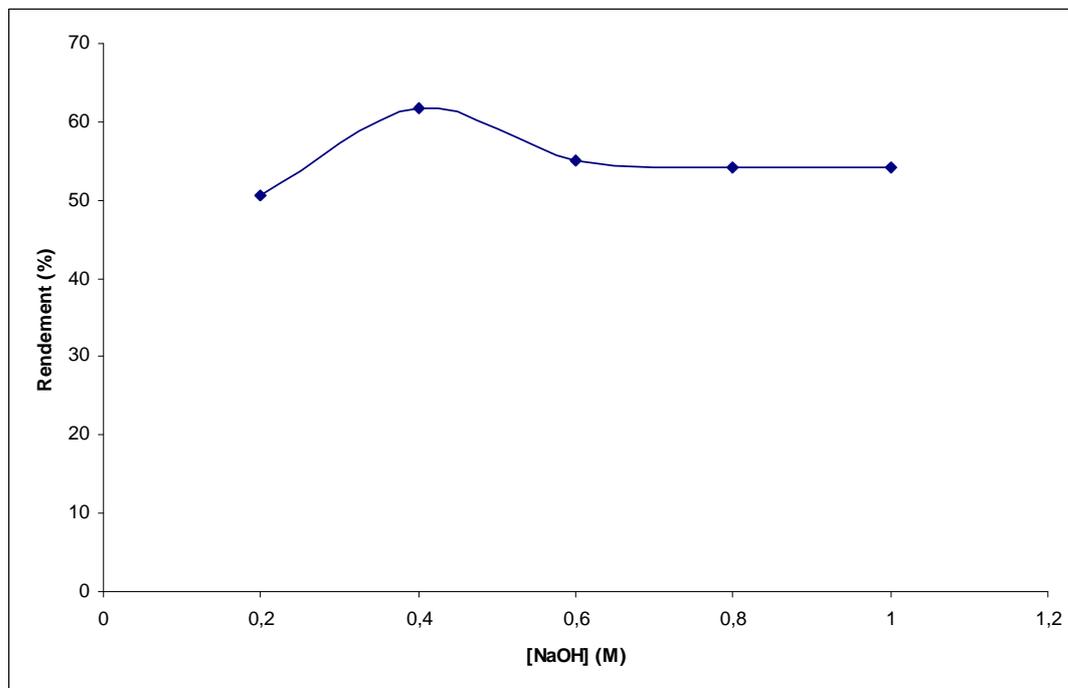


Figure IV.10: Influence du [NaOH] sur le rendement de la dés extraction

D'après les résultats obtenus, illustrés sur la figureIV.10, on constate que le rendement élevé de la dés extraction est de 61,78 % obtenu pour une concentration de soude égale à 0,4 M. Au-delà de cette concentration les rendements de dés extraction restent presque constants. Ce résultat confirme que la concentration de NaOH en phase aqueuse n'a pas une influence sur le rendement de dés extraction du phénol sous les conditions opératoires ci-dessus, et que la formation des phénolates de sodium est négligeable dans ces conditions [105,106].

IV.7.4. Influence du temps d'agitation (t_{ag}) :

Dans le but d'évaluer le temps d'agitation sur l'efficacité de la dés extraction, nous avons varié ce paramètre entre 3min et 12min, tout en gardant les autres paramètres fixes.

- Concentration initiale du solvant $C_{org} = 284.7 \text{ mg/l}$
- Vitesse d'agitation $V_{ag} = 200 \text{ tr/min}$
- Le rapport O/A = 2
- Concentration de la solution de soude $[\text{NaOH}] = 0.4 \text{ M}$

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.3 (annexe VIII) et la figureIV.11

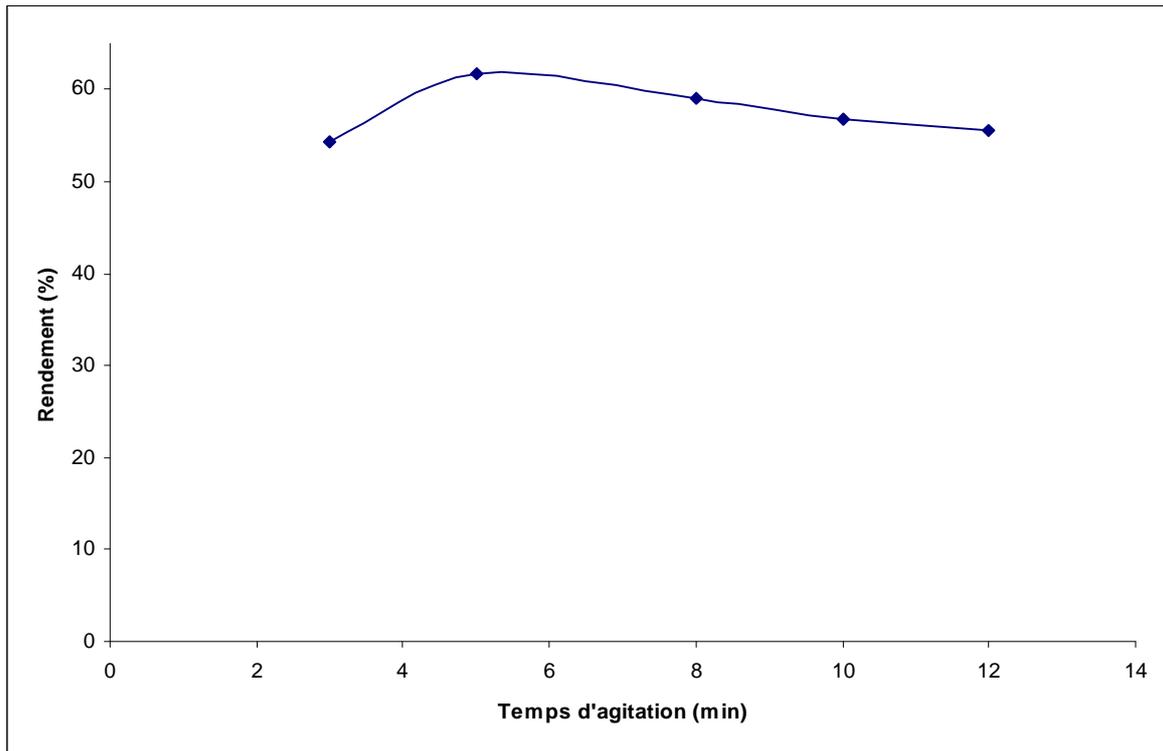


Figure IV.11: Influence du temps d'agitation sur le rendement de la dés extraction

D'après les résultats obtenus, représentés sur la figureIV.11, on constate que le temps d'équilibre de la dés extraction est égal à 5 min. L'augmentation du temps d'agitation provoque une légère diminution du rendement de dés extraction, cela peut être expliqué par le phénomène inverse (diffusion de phénol de la phase organique vers la phase aqueuse).[77]

IV.7.5. Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag}) :

Des vitesses d'agitation allant de 100tr/min à 500tr/min ont été traitées, afin de voir l'évolution de la vitesse d'agitation sur le rendement de la dés extraction, sous les conditions opératoires suivantes :

- Concentration initiale du solvant $C_{org} = 284.7\text{mg/l}$
- Temps d'agitation $t_{ag} = 5\text{min}$
- Le rapport O/A = 2
- Concentration de la solution de soude $[\text{NaOH}] = 0.4\text{ M}$

Les résultats d'expérience sont regroupés dans le tableau.4 (annexe VIII) et la figureIV.12

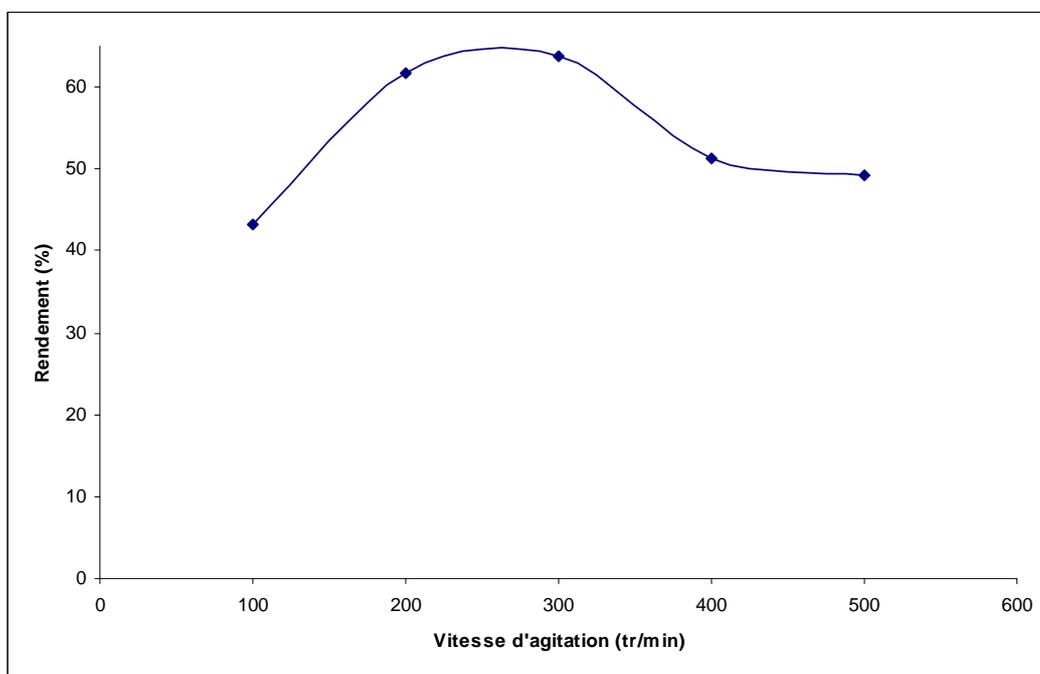


Figure IV.12 : Influence de la vitesse d'agitation sur le rendement de la dés extraction

La figure IV.12 illustre la variation du rendement de la dés extraction en fonction de la vitesse d'agitation. Ces résultats montrent que le meilleur rendement (63,68%) est obtenu avec une vitesse d'agitation égale à 300 tr/min. L'augmentation de la vitesse d'agitation défavorise la dés extraction cela peut s'expliquer par le phénomène de solubilité de la phase organique dans la phase aqueuse.

IV.8. Conclusion

La dés extraction est une étape nécessaire pour la régénération du solvant. Les conditions optimales qui donnent le meilleur rendement 63.68% sont :

- ❖ Le rapport O/A = 2
- ❖ Concentration de la solution de soude [NaOH] = 0.4 M
- ❖ Temps d'agitation $t_{ag} = 5\text{min}$
- ❖ Vitesse d'agitation $V_{ag} = 300\text{tr/min}$

IV.9. Elaboration du modèle physico-chimique

Pour améliorer la récupération et la séparation du phénol, il est très important de comprendre l'influence des différents paramètres agissants sur le coefficient global de distribution.

Dans le cas général, on peut admettre que n molécules de phénol (ROH) s'associent avec p molécules d'extractant (\overline{E}).



Avec la constante d'extraction

$$K_{np} = \frac{[\overline{ROH_nE_p}]}{[\overline{E}]^p [ROH]^n} \quad \text{IV.4}$$

IV.9.1. Hypothèses et Mécanismes d'Extraction :

La figure IV.13 représente le schéma du mécanisme supposé se produire lors du transfert du phénol de la phase aqueuse vers la phase organique.

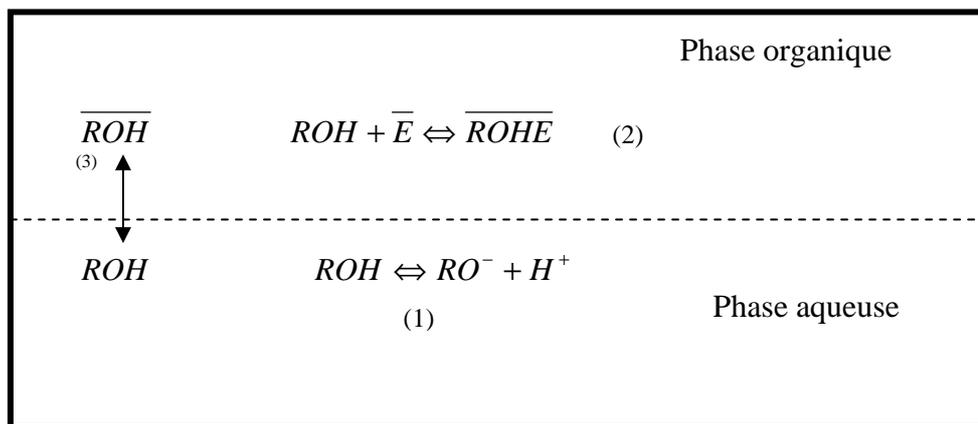


Figure IV.13 : Mécanisme d'extraction supposé lors d'un transfert par l'interface liquide-liquide.

Pour la description de l'équilibre, résultat de l'extraction du phénol par un extractant solvant \bar{E} , le tributyl de phosphate, la première étape lors de ce transfert hétérogène est la réaction de dissociation du phénol dans la phase aqueuse (réaction 1, FigureIV.13).

Seule la forme non dissociée du phénol participe au processus d'extraction [59]. Le mécanisme de réaction à l'interface suppose que l'essentiel du transfert à lieu à l'interface liquide- liquide séparant les deux phases organique et aqueuse. On suppose que le nombre de complexation est unitaire ; chaque molécule de l'extractant s'associe donc à une molécule du phénol pour former le complexe phénol- extractant \overline{ROHE} par solvation en phase organique (réaction 2, FigureIV.13).

D'autre part, des molécules de phénol non liées à l'extractant et à l'état non dissocié peuvent se trouver dans la phase organique sous l'effet d'une extraction purement physique (solubilité) due au diluant heptane (réaction 3, FigureIV.13).

On suppose alors que la présence de phénol dans la phase organique à l'équilibre est due à deux processus :

- ✓ Une extraction chimique (solvation) due à la complexation de phénol avec l'extractant utilisé (TBP).
- ✓ Une extraction physique due à la solubilité du phénol dans le diluant (Heptane).

IV.9.2. Elaboration du modèle :

Dans le système, coexistent deux réactions chimiques et un transfert physique :

La première réaction chimique est la réaction de dissociation du phénol en phase aqueuse suivant :



Avec la constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[H^+][RO^-]}{[ROH]} \quad \text{IV.6}$$

La deuxième réaction chimique correspondant à la réaction de complexation d'une molécule du phénol de la solution aqueuse par le tributyl de phosphate (TBP) présent dans la phase organique selon :



Avec K_{ext} , la constante d'extraction chimique :

$$K_{ext} = \frac{[\overline{ROHE}]}{[ROH][\overline{E}]} \quad \text{IV.8}$$

Le coefficient de distribution de phénol est expérimentalement accessible et il est donné comme étant le rapport suivant :

$$D = \frac{\overline{C_{ROH}}}{C_{ROH}} \quad \text{IV.9}$$

C_{ROH} : La concentration molaire totale de phénol en phase aqueuse sous toutes ses formes incluant la concentration en molécules non dissociées $[ROH]$ et celle des anions $[RO^-]$.

$\overline{C_{ROH}}$: La concentration molaire totale de phénol en phase organique, essentiellement sous forme de complexe $[\overline{ROHE}]$ et molécules non dissociées $[\overline{ROH}]$.

En prenant en compte l'extraction physique due au diluant (Heptane) et l'extraction chimique de l'extractant (TBP), On écrit alors :

$$D = \frac{\phi[\overline{ROH}] + [\overline{ROHE}]}{[ROH] + [RO^-]} \quad \text{IV.10}$$

Avec ;

$[\overline{ROH}]$: La concentration molaire en phénol dans la phase organique due à l'extraction physique par l'Heptane.

$\overline{[ROHE]}$: La concentration molaire en phénol dans la phase organique due à l'extraction chimique.

ϕ : Le taux volumique de diluant dans la phase organique initiale (extractant+diluant).

$$\phi = \frac{\overline{V_{hep \tan e}}}{\overline{V}} \quad \text{Avec } \overline{V}, \text{ volume de la phase organique à l'équilibre.}$$

Et si on désigne par :

D_{phy} : Le coefficient de partage physique (correspondant à l'extraction physique par l'Heptane pur)

$\overline{[E]}$: La concentration molaire en extractant libre.

Et par conséquent et à partir des équations IV.6, IV.8 et IV.9

$$D = \frac{\phi \overline{[ROH]} + K_{ext} [ROH] \overline{[E]}}{[ROH] + [RO^-]} = \frac{\phi \frac{[ROH]}{[ROH]} + K_{ext} \overline{[E]}}{\frac{[ROH] + [RO^-]}{[ROH]}} = \frac{\phi D_{phy} + K_{ext} \overline{[E]}}{1 + \frac{[RO^-]}{[ROH]}} \quad \text{V.11}$$

On peut avoir l'équation du modèle :

$$D = \frac{\phi D_{phy} + K_{ext} \overline{[E]}}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad \text{IV.12}$$

Le coefficient de distribution D est une fonction d'un premier terme dépendant de l'extraction physique ϕD_{phy} (due au Heptane) et d'un deuxième terme dépendant de l'extraction chimique réalisée par le Tributylphosphate $K_{ext} \overline{[E]}$, et dépendant du pH du milieu.

IV.9.3. Détermination des paramètres du modèle :

IV.9.3.1. Calcul de la concentration en extractant libre $\overline{[E_{libre}]}$:

La concentration en extractant libre, présente dans l'équation du modèle est déterminée par un bilan molaire de la manière suivante :

$$n_{\overline{E_{libre}}} = n_{\overline{E_{ini}}} - n_{\overline{ROHE}}$$

Avec n est le nombre de moles, $\overline{E_{ini}}$ désigne la quantité initiale d'extractant dans la phase organique et $\overline{E_{libre}}$ la quantité du même extractant non lié à des molécules d'acides à l'équilibre.

$$\overline{V}[\overline{E_{libre}}] = \overline{V_{ini}}[\overline{E_{ini}}] - \overline{V}[\overline{ROHE}]$$

$$[\overline{E}] = \beta[\overline{E_{ini}}] - [\overline{ROHE}] \quad \text{IV.13}$$

Avec ;

$[\overline{E_{ini}}]$: Concentration initiale en extractant.

$\overline{V_{ini}}$: Volume initial de la phase organique.

\overline{V} : Volume à l'équilibre de la phase organique.

$\beta = \frac{\overline{V_{ini}}}{\overline{V}}$: Taux de variation de volume de la phase organique

IV.9.3.2. Calcul de la concentration du complexe $\overline{[ROHE]}$ en phase organique :

La concentration du complexe formé dans la phase organique, apparaît dans l'équation IV.13 donnant la concentration en extractant libre, est déterminée à l'aide du bilan massique suivant :

$$n_{ROH_{ini}} = n_{\overline{ROH}} + n_{ROH}$$

La quantité du phénol initialement mise en jeu est la somme de sa quantité dans les deux phases (aqueuse et organique) à l'équilibre.

D'où

$$V_{ini}C_{ROH_{ini}} = \overline{C_{ROH}}\overline{V} + C_{ROH}V$$

Et comme la concentration en phénol dans la phase organique est la somme des concentrations des molécules non dissociées de phénol extraites par le n-heptane et des molécules de complexe dues respectivement aux deux contributions physique et chimique :

$$\overline{C}_{ROH} = \frac{V_{ini} C_{ROH_{ini}} - C_{ROH} V}{\overline{V}} = \phi [\overline{ROH}] + [\overline{ROHE}]$$

D'où

$$[\overline{ROHE}] = \frac{C_{ROH_0} V_0 - C_{ROH} V}{\overline{V}} - \phi D_{phy} [ROH] \quad \text{IV.14}$$

IV.9.3.3. Calcul de la concentration des molécules non-dissociées en phase aqueuse :

La concentration totale en phénol dans la phase aqueuse est la somme de la concentration en phénol sous ses différentes formes (formes dissociée et non dissociée), ainsi :

$$C_{ROH} = [ROH] + [RO^-]$$

En utilisant l'équation IV.6, on a :

$$C_{ROH} = [ROH] + \frac{K_a [ROH]}{[H^+]} = [ROH] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)$$

D'où

$$[ROH] = C_{ROH} \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Donc :

$$[ROH] = \frac{C_{ROH}}{1 + 10^{pH - pKa}} \quad \text{IV.15}$$

IV.9.3.4. Coefficient de partage physique D_{phy} :

Cette constante est accessible expérimentalement en effectuant l'opération d'extraction avec l'heptane. Cependant, expérimentalement ce sont les concentrations totales en phénol dans chacune des deux phases qui sont accessible alors que d'après sa

définition le coefficient de partage physique dû à l'heptane est le rapport des concentrations en molécules non dissociées du phénol dans chacune des deux phases.

Le coefficient de partage physique D_{ph} est défini par :

$$D_{phy} = \frac{[\overline{ROH}]}{[ROH]} \quad \text{IV.16}$$

Et expérimentalement :

$$m_{ph} = \frac{\overline{C_{ROH}}}{C_{ROH}}$$

D'où

$$m_{phy} = \frac{[\overline{ROH}]}{[ROH] + [RO^-]}$$

$$m_{phy} = \frac{D_{phy}}{1 + \frac{[RO^-]}{[ROH]}}$$

$$m_{phy} = \frac{D_{phy}}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Et donc

$$D_{phy} = m_{phy} (1 + 10^{pH - pK_a}) \quad \text{IV.17}$$

A ce stade tous les paramètres et les constantes du modèle sont déterminés, il ne reste que la constante d'extraction chimique K_{ext} à calculer. L'expression mathématique est donnée par la relation suivante :

$$K_{ext} = \frac{D(1 + 10^{pH - pK_a}) - \phi D_{phy}}{[E]} \quad \text{IV.18}$$

On peut calculer les valeurs de la constante d'extraction chimique spécifique à chaque expérience, on obtient alors une valeur de K_{ext} pour chaque condition expérimentale. Le modèle est ensuite utilisé en prenant la valeur moyenne des K_{ext} . Les valeurs de D obtenues par le modèle sont comparées à celles obtenues expérimentalement.

IV.9.3.5. Calcul du coefficient de partage physique :

Tout d'abord, il est nécessaire de déterminer le coefficient de partage physique correspond au diluant (heptane). Les résultats sont représentés dans le tableau IV.3 :

Tableau IV.3 : Les valeurs du coefficient de partage physique D_{ph}

C_0 (mg/L)	O/A	pH	pK_a	m_{ph}	D_{ph}	D_{ph} moyen
100	0,5	6,75	9,8	0,8654	0,86617	0,42714
	1	6,43		0,1618	0,16186	
	2	6,19		0,1366	0,13663	
200	0,5	6,48		0,8051	0,80548	
	1	6,13		0,2662	0,26625	
	2	5,96		0,1599	0,15992	
300	0,5	6,09		0,6817	0,68183	
	1	6,28		0,3036	0,30369	
	2	6,34		0,1838	0,18386	
400	0,5	5,67		1,1085	1,10858	
	1	5,47		0,3489	0,34891	
	2	5,29		0,1362	0,13620	
500	0,5	6,49		0,7294	0,72975	
	1	6,23		0,3074	0,30748	
	2	6,17		0,2105	0,21054	

IV.9.3.6. Calcul de la constante d'extraction chimique k_{ext} :

Les calculs de la constante d'extraction chimique k_{ext} sont obtenus à partir des équations (IV.13) et (IV.18)

$$K_{ext} = \frac{D(1 + 10^{pH - pK_a}) - \phi D_{phy}}{[\bar{E}]\beta - [\overline{ROHE}]} \quad \text{IV.19}$$

Avec : $\phi = \frac{\bar{V}_{heptane}}{\bar{V}}$, $\beta = \frac{\bar{V}_{ini}}{\bar{V}}$

Tableau IV.4 : les valeurs de la constante d'extraction k_{ext} et le coefficient du partage

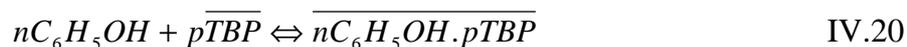
$D_{modèle}$

C_0 (mg/l)	O/A	pH	D_{exp}	K_{ext}	$D_{modèle}$
100	0,5	6,75	14,53	63,7	20,55
	1	6,43	21,31	91,94	21,28
	2	6,19	6,02	28,62	19,03
200	0,5	6,48	26,1	116,49	20,74
	1	6,13	28,91	114,09	23,32
	2	5,96	20,99	100,94	18,11
300	0,5	6,09	38,58	171	20,13
	1	6,28	17,08	77,68	18,68
	2	6,34	13,94	61,75	18,58

Les valeurs de D_{ext} (20.82) et $D_{modèle}$ (20.04) calculées par l'estimation ponctuel (la valeur moyenne) donne presque la même valeur. Et que le coefficient de partage physique ($D_{phy} = 0.43$) dû à l'heptane est faible par rapport au coefficient de partage chimique ($K_{ext} = 91.80$).

IV.9.4. Calcul du nombre de solvatation n et p :

Dans le cas général, on peut admettre que n molécules de phénol s'associent avec p molécules d'extractants :



La constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante :

$$K_{ex} = \frac{[nC_6H_5OH.pTBP]}{[C_6H_5OH]^n [TBP]^p} \quad \text{IV.21}$$

Le coefficient de distribution du phénol est donné par :

$$D = \frac{[nC_6H_5OH.pTBP]}{[C_6H_5OH]} \quad \text{IV.22}$$

D'après les deux équations IV.21 et IV.22, on peut aboutir à :

$$\text{Log}D = (n-1)\text{Log}[C_6H_5OH] + p\text{Log}[TBP] + \text{Log}K_{ext} \quad \text{IV.23}$$

En utilisant la méthode des pentes, on peut facilement déterminer les coefficients n et p

IV.9.4.1. Détermination de n :

L'étude de l'influence du logarithme du coefficient de partage D en fonction du logarithme de la concentration du phénol à l'équilibre, tout en gardant les autres paramètres fixes, permet d'atteindre la valeur de n:

$$\text{Log}D = (n-1)\text{Log}[ROH] + cte \quad \text{IV.24}$$

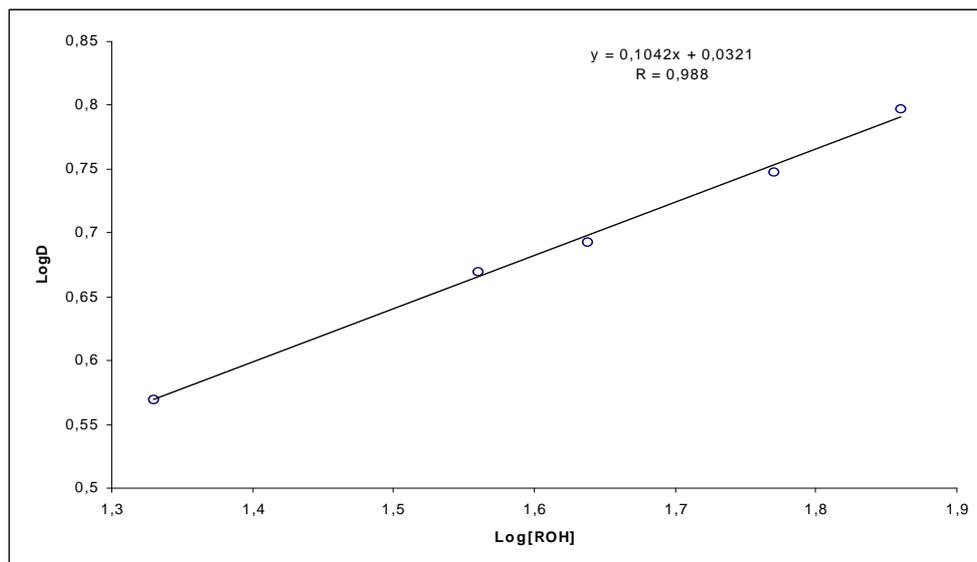


Figure IV.14 : La variation de $\text{Log} D_{exp}$ en fonction de $\text{Log} [C_6H_5OH]$

D'après la courbe (figure IV.14), on constate que l'influence de la concentration du phénol en équilibre en fonction du coefficient de partage global est une droite de pente 0,1042 avec une régression de 0,988. Le nombre n est égal à 1,1042 ce qui est proche de l'unité ($n=1$).

IV.9.4.2. Détermination de p :

D'après l'équation IV.23, on fait varier le logarithme du coefficient de partage en fonction du logarithme de la concentration de l'extractant libre, les autres paramètres sont maintenus fixes :

$$\log D = p \log [\bar{E}] + cte \quad \text{IV.25}$$

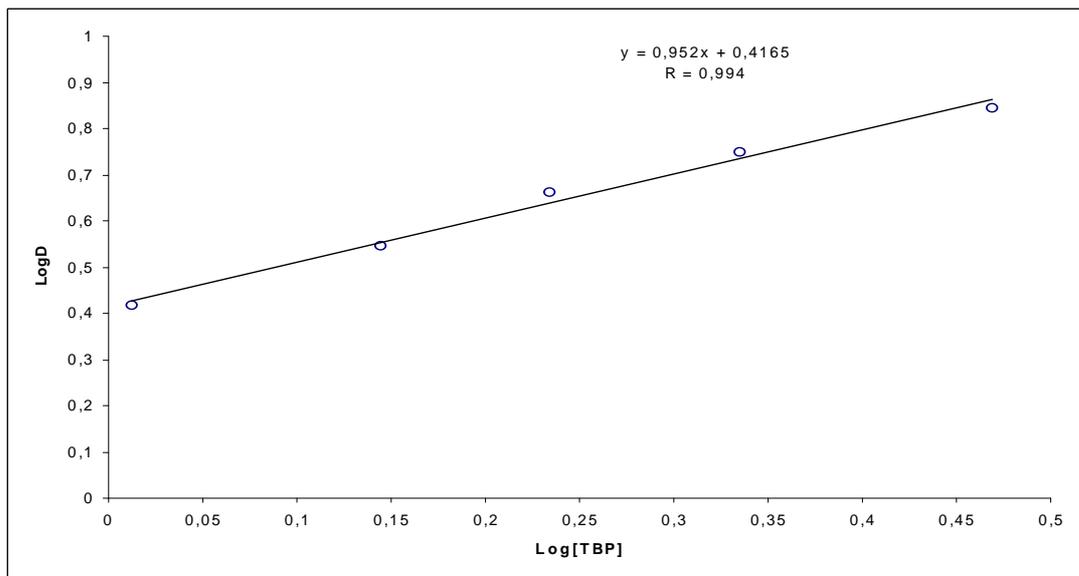


Figure.IV.15 : Variation de $\text{Log } D_{exp}$ en fonction de $\text{Log}[\bar{TBP}]$.

On peut observer d'après la courbe IV.15, que la variation de $\text{Log } D = f(\text{log}[\bar{TBP}])$ est une droite de pente égale à 0,952 avec une régression de 0,994 (proche de 1), ce qui confirme que le nombre p est égal à 1.

IV.10. conclusion :

- ❖ La comparaison des valeurs du coefficient de partage physique D_{ph} expérimentale et théorique donne presque la même valeur. La valeur du coefficient de partage physique est très faible devant celle du coefficient de partage chimique, ce qui donne une information sur le phénomène qui prédomine l'extraction à l'interface liquide-liquide par réaction chimique. Le phénomène de diffusion du phénol en phase organique reste un phénomène négligeable devant la réaction chimique (solvatation)

- ❖ La stoechiométrie de la réaction d'extraction à l'interface entre l'extractant (TBP) et le phénol est de l'ordre 1 :1, c'est-à-dire une molécule d'extractant (TBP) pour une molécule de phénol.

CHAPITRE V : Modélisation des Rendements d'Extraction et de Désextraction par les Réseaux de Neurones

IV.1.Problématique de la modélisation :

Dans de nombreux domaines de la physique, de la chimie,... l'étude des phénomènes rencontrés nécessite diverses étapes parmi lesquelles il y a lieu de citer la mesure de quantités liées à ces phénomènes, la compréhension du phénomène physique de généralisation, la modélisation du phénomène et la validation du modèle synthétisé. La modélisation est l'étape qui consiste à construire une image, le plus souvent idéalisée, d'un objet, d'une entité naturelle ou artificielle. Un modèle est donc une abstraction du monde réel dans laquelle les relations entre les éléments réels, qui intéressent l'analyste, sont remplacées par des relations convenables entre objets que nous appellerons relations de fonctionnement du modèle. Tout modèle est une représentation simplifiée de la réalité et tout l'art de la modélisation (et éventuellement de la simulation) est de savoir quoi, où, quand et comment simplifier.

Fondamentalement, au moins deux approches sont possibles pour établir un modèle. La première approche est celle du modèle de connaissance. Elle consiste à examiner le processus physique et à trouver des lois qui le régissent. Prenant en compte de manière précise la complexité du problème physique, s'intéressant à des objectifs ambitieux et ne négligeant aucun élément d'information récupérable. Cette approche vise donc la compréhension fine des phénomènes; ce qui se traduit par des relations, en général, complexe et coûteuse en temps de calcul. Bien qu'elle soit proche de la réalité physique, cette procédure est difficile à mettre en œuvre notamment lorsque le système est peu connu, comme dans le cas du phénomène d'extraction liquide- liquide. Cette modélisation s'efforce donc de représenter la réalité physique sans recherche impérative d'efficacité.

La deuxième approche, qui nous intéresse le plus dans cette thèse, est celle du modèle de représentation. Dans cette approche, la stratégie inductive de construire un modèle à partir de données mesurées est favorisée. Cette stratégie de construction de modèles est habituellement désignée sous le nom "apprentissage à partir des données" ou plus simplement "apprentissage". Le modèle construit de cette manière a un but purement opérationnel, et cherche seulement à simuler le comportement externe du processus en question sans prétendre à l'exactitude pour le comportement interne. La démarche pour établir un tel modèle consiste d'abord à choisir la forme de la relation paramétrique qui lie les variables d'entrée aux variables de sortie du système qu'il s'agit d'identifier. Puis à déterminer, à partir des mesures expérimentales caractérisant le fonctionnement du système, l'architecture et les valeurs des paramètres de cette relation. Les difficultés rencontrées dans cette approche sont multiples :

➤ La sélection d'un modèle avec une structure de capacité suffisante pour pouvoir approximer la fonction désirée. Les estimateurs complexes ont la capacité d'aller jusqu'à l'apprentissage par cœur du bruit de la base d'apprentissage tandis que les modèles de faible complexité peuvent ne pas être en mesure de décrire convenablement l'information recherchée. La sélection d'un modèle comporte aussi le choix convenable de l'ensemble des variables.

➤ Le choix des techniques d'estimation pour la détermination fiable des paramètres des modèles sélectionnés à partir des données d'apprentissage.

➤ Le bruit et la taille réduite des données d'apprentissage posent des limitations sur les performances de généralisation des modèles estimés. Signalons que la capacité de prédire correctement des échantillons non inclus dans l'ensemble d'apprentissage est habituellement désignée sous le nom de « généralisation ».

Formellement, le problème de l'apprentissage peut se poser comme suit. Etant donné un processus physique avec une description sous la forme d'une relation d'entrée-sortie :

$$y_i = f(x_i, \theta) + \eta_i \quad \text{V.1}$$

Où $x_i \in R^d$ correspond à un groupe de variables d'entrée, $y_i \in R^c$ aux variables de sortie, $\eta_i \in R^c$ à un processus inconnu de bruit, $\theta \in R^m$ à l'ensemble de paramètres inconnus et $i = \{1, 2, \dots\}$ est une variable d'indice sur des données. Le problème d'apprentissage consiste à calculer une approximation de la fonction f tout en estimant son jeu de paramètres θ connaissant un ensemble de N observations d'entrée-sortie : $\{x_1, x_2, \dots, x_N, y_1, y_2, \dots, y_N\}$.

Quand la structure exacte de l'équation V.1 ne peut pas être établie à priori, elle peut être synthétisée, par exemple, avec les réseaux de neurones que nous allons présenter dans la section V.2.

D'après ce qui précède, les approches du modèle de connaissance et du modèle de représentation sont fondamentalement différentes. Cependant, il semble intéressant de rechercher un compromis entre un modèle de connaissance qui fait appel à des techniques de calcul très lourdes mais proches de la réalité physique, et un modèle de représentation mettant en œuvre des algorithmes rapides, mais bien souvent éloignée de celle-ci.

V.2 Modèles des réseaux de neurones

Les réseaux de neurones peuvent approximer n'importe quel fonction continue avec suffisamment de précision à mesure que le nombre de neurones augmente sans limite [82].

En outre, ils ont été appliqués avec succès dans beaucoup de problèmes complexes y compris la reconnaissance de la parole, l'identification des chiffres manuscrits, le diagnostic médical et la modélisation de divers systèmes physiques, chimiques, économiques, ou autres [86,90].

V.2.1 Modèles PMC :

Le traitement de données en utilisant les réseaux de neurones a commencé en 1943 avec le travail de McCulloch et Pitts [80] qui introduisaient l'idée d'un neurone artificiel. Ce travail est suivi par des approches plus sophistiquées, développées de façon à autoriser les neurones à se placer dans des couches.

La figure V.1 montre un exemple typique simplifié d'un PMC à trois couches, à savoir une couche d'entrée, une couche cachée et une couche de sortie. Les réseaux de ce type peuvent être représentés mathématiquement comme suit :

$$y = f_2 \left(\sum_{j=1}^{N_2} w_j f_1 \left(\sum_{i=1}^{N_1} h_{ij} X_i + b_j \right) \right) + b_0 \quad \text{V.2}$$

Où h_{ij} , b_j et f_1 sont, respectivement, la matrice des poids, le vecteur des biais et la fonction d'activation de la couche cachée, et w_j , b_0 et f_2 sont le vecteur des poids, le biais scalaire et la fonction d'activation de la couche de sortie.

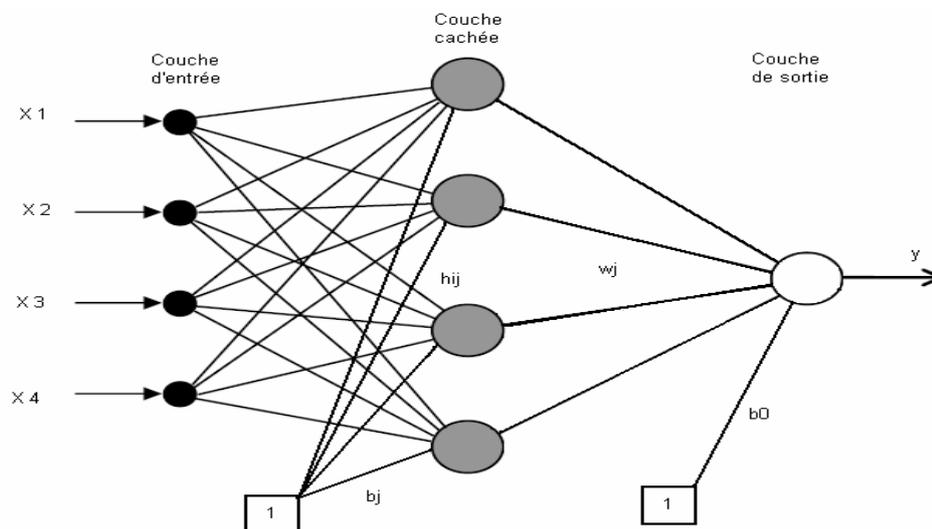


Figure V.1 : Architecture typique d'un PMC à une seule couche cachée.

Les réseaux PMC utilisent couramment comme fonction d'activation la fonction sigmoïde, dont l'expression est donnée par :

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad \text{V.3}$$

Cette fonction produit des sorties entre 0 et 1 lorsque l'entrée varie de $-\infty$ à $+\infty$. Alternativement, les réseaux PMC peuvent aussi employer comme une fonction d'activation la fonction tangente hyperbolique qui produit des sorties entre -1 et 1 :

$$f(x) = \frac{2}{1 + e^{-2x}} - 1 \quad \text{V.4}$$

Les réseaux PMC utilisent occasionnellement une fonction d'activation linéaire :

$$f(x) = x \quad \text{V.5}$$

Si la couche de sortie d'un réseau PMC utilise l'une des fonctions d'activations sigmoïde ou tangente hyperbolique alors la réponse de ce réseau sera à valeurs limitées, par contre, si une fonction d'activation linéaire est utilisée dans la couche de sortie, la réponse du réseau prend en conséquence n'importe quelle valeur.

Dans le but d'améliorer ses capacités de représentation, plusieurs solutions sont envisageables. Tout d'abord, le réseau PMC peut utiliser plusieurs couches cachées et/ou plusieurs neurones par couche cachée. Une deuxième solution possible pour améliorer les performances de prédiction consiste à combiner les sorties de plusieurs PMC, de même architecture, connues sous le nom de comité, de façon rudimentaire comme suit :

$$S = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M y_i \quad \text{V.6}$$

L'utilisation d'un tel ensemble permet de définir aisément une région de confiance pour chaque valeur S de sortie en calculant la déviation standard des différentes sorties y_i de

cet ensemble. Finalement, la combinaison des modèles PMC avec des modèles de connaissance peut améliorer considérablement les performances du modèle synthétisé comme nous allons le voir pour le cas de la modélisation du rendement de désextraction.

V.3 Détermination des paramètres des modèles :

V.3.1 Choix de l'architecture et de la méthode d'estimation :

Un des problèmes qui peut se produire pendant l'estimation des modèles PMC à partir d'un ensemble de données est le problème de « surentraînement », appelé aussi « sur - apprentissage » ou « overfitting ». L'erreur sur l'ensemble d'apprentissage est conduite à une valeur très petite, mais quand de nouvelles données sont présentées au modèle l'erreur récupérée est grande. Le modèle a appris par cœur les exemples de l'ensemble d'apprentissage, mais il n'a pas appris à généraliser à de nouvelles situations.

Une première solution possible pour améliorer le pouvoir de généralisation du modèle PMC consiste à employer un modèle qui est juste assez grand pour fournir l'ajustement approprié. Cette solution est motivée par le fait qu'un modèle PMC avec un faible nombre de neurones dans la couche cachée (modèle peu complexe), à l'inverse d'un modèle PMC avec un nombre élevé de neurones dans la couche cachée, n'a pas assez de flexibilité pour décrire convenablement les détails liés au bruit de mesure. La réduction de la taille des modèles peut parvenir à empêcher le surentraînement.

D'autre part, si le nombre de neurones dans la couche cachée est choisi suffisamment faible alors le modèle va lisser excessivement l'allure de la courbe de données et il va perdre en conséquence l'information sur les pics et les vallées de la fonction à approximer. L'inconvénient de cette solution est que nous ne savons pas à l'avance que devrait être le nombre de neurones pour un choix donné des fonctions d'activation. Dans ce cas plusieurs tests doivent être menés avant de choisir le bon nombre de neurones. La situation est encore aggravée si la taille de la base de données est faible et/ou si cette base n'est pas descriptive de

la fonction à approcher. Dans ces conditions, il est aussi possible d'améliorer le pouvoir de généralisation du modèle à condition d'utiliser des méthodes d'estimation plus performantes que la technique des moindres carrés et qui tiennent compte de la nature bruitée des données de la base d'apprentissage et/ou des connaissances à priori disponibles sur ces données.

V.3.2 Traitement d'estimation du modèle :

Dans la suite de cette partie, nous nous intéressons aux algorithmes d'estimation classiques par la technique des moindres carrés mais aussi aux algorithmes robustes d'estimation qui s'appliquent aussi bien sur les modèles linéaires que sur les modèles non linéaires.

Dans les applications de modélisation par les réseaux de neurones, comme c'est d'ailleurs le cas pour les autres types de modélisation, deux niveaux d'inférence sont souvent impliqués : le premier niveau d'inférence est celui de l'estimation des paramètres libres d'un modèle donné tandis que le second niveau d'inférence est celui de la comparaison de modèles. A titre d'exemple, considérons la modélisation par le modèle PMC d'un ensemble de données. Au premier niveau d'inférence, nous prenons chaque modèle PMC_{φ} , caractérisé par une architecture et des fonctions d'activation données individuellement (φ étant donc donné) et nous cherchons à trouver la meilleure représentation de l'ensemble de données avec un tel modèle. Au second niveau d'inférence, nous souhaitons choisir parmi les différents modèles PMC_{φ} celui qui convient probablement le mieux pour notre ensemble de données.

Les méthodes des moindres carrés et bayésienne permettent de résoudre le problème d'estimation mais seule cette dernière méthode est capable de traiter le problème de comparaison de modèles.

V.3.2.1. Méthodes des moindres carrés :

Pour résoudre le problème d'estimation des paramètres θ d'un modèle R donné (un PMC par exemple) il est possible d'utiliser les méthodes des moindres carrés qui cherchent dans leurs principes à minimiser une certaine erreur quadratique de modélisation.

Ces méthodes sont parfois appelées méthodes d'analyse par synthèse en raison de leur objectif qui cherche à reconstruire une approximation aussi proche que possible des données de l'ensemble d'apprentissage en utilisant un modèle particulier. Ces techniques ont cependant quelques limitations profondes. Elles peuvent conduire à des estimations de paramètres qui, bien qu'optimales au sens des moindres carrés, peuvent être physiquement insignifiantes et il n'y a aucune manière satisfaisante de déterminer le meilleur modèle parmi un ensemble donné de candidats. Elles tendent à apprendre par cœur (phénomène de surentraînement) les données traitées en choisissant le modèle qui donne la plus basse erreur; ce phénomène s'accroît de plus en plus avec l'addition de nouveaux paramètres au modèle.

En utilisant la méthode d'arrêt préalable de l'apprentissage, qui nécessite l'emploi des algorithmes itératifs à convergence lente avec une subdivision correcte en deux parties de la base de données, il est peut être possible d'améliorer le pouvoir de généralisation du modèle synthétisé.

V.3.2.2. Méthodes bayésiennes

Des méthodes bayésiennes, capables de résoudre efficacement et simultanément les problèmes d'estimation et de comparaison de modèles, ont été proposées dans la littérature par plusieurs auteurs [91-93]. Le principe de ces méthodes peut se résumer aux étapes suivantes :

- attribuer une distribution de probabilité $p(y|R)$ au vecteur d'observations y pour traduire l'imprécision sur ces données;
- attribuer une distribution a priori $p(R)$ aux paramètres du modèle R à estimer pour traduire notre connaissance initiale sur ces paramètres;
- application de la méthode d'inférence bayésienne au problème de modélisation.

$$p(R|y) = \frac{p(y|R)p(R)}{p(y)} \quad \text{V.7}$$

➤ utilisation d'une méthode d'estimation pour évaluer les paramètres du modèle à partir de la distribution à posteriori (V.7).

Par ailleurs, la vraisemblance $P(y|R)$ et la distribution à posteriori $P(R|y)$ ont des interprétations complètement différentes. La vraisemblance est la probabilité que le vecteur d'observations y soit généré par un modèle R donné. Sous certaines conditions, la maximisation de cette vraisemblance conduit exactement aux méthodes des moindres carrés.

D'autre part, la valeur de la loi à posteriori correspond à la question que nous devrions poser : étant donné le vecteur d'observations y , quelle est la probabilité qu'il soit généré par le modèle R_1 ? Ceci peut être comparé à une hypothèse alternative qu'il soit généré par le modèle R_2 .

En 1992, Mackay propose un algorithme d'apprentissage bayésienne (ARB) pour les modèles PMC à travers l'utilisation de l'approximation gaussienne des distributions des poids de ces modèles et l'utilisation des contraintes à priori lisses [93]. Cet algorithme apporte plusieurs avantages importants. En particulier, aucun ensemble de données de test ou ensemble de validation n'est nécessaire, ce qui permet alors d'utiliser toutes les données disponibles à la fois pour l'estimation et la comparaison de modèles. De plus les constantes de régularisation peuvent être optimisés en ligne, simultanément avec l'optimisation des paramètres ordinaires des modèles. D'autres algorithmes d'estimation des paramètres des modèles PMC existent aussi dans la littérature [90-93], mais dans la suite de ce chapitre nous allons utiliser uniquement l'algorithme (ARB) en raison de sa disponibilité et son utilisation courante dans la résolution des problèmes d'apprentissage.

V.4 Analyse par les modèles des réseaux de neurones

Les expériences menées pour une concentration initiale de phénol de 300mg/l sont résumées au Tableau V.1.

Tableau V.1 : Différents résultats expérimentaux de l'extraction liquide-liquide du phénol

<i>N°</i>	<i>O/A</i>	<i>V_{ag} (tr/min)</i>	<i>T(°C)</i>	<i>pH</i>	<i>t_{ag} (min)</i>	<i>TBP (%)</i>	<i>Rendement (%)</i>
01	1	200	20	5.47	2	10	88.63
02	1	200	20	5.47	5	10	91.78
03	1	200	20	5.47	8	10	91.26
04	1	200	20	5.47	10	10	91.11
05	1	200	20	5.47	15	10	91.03
06	1	200	20	5.47	5	20	95.16
07	1	200	20	5.47	5	30	94.98
08	1	200	20	5.47	5	40	94.95
09	1	200	20	5.47	5	50	94.82
10	0,5	200	20	5.47	5	20	94.33
11	2	200	20	5.47	5	20	96.45
12	3	200	20	5.47	5	20	96.23
13	4	200	20	5.47	5	20	96.04
14	2	150	20	5.47	2	20	93.67
15	2	250	20	5.47	8	20	95.61
16	2	300	20	5.47	10	20	95.27
17	2	400	20	5.47	15	20	95.12
18	2	200	19	5.47	5	20	96.25
19	2	200	25	5.47	5	20	95.73
20	2	200	30	5.47	5	20	95.21
21	2	200	35	5.47	5	20	94.92

22	2	200	20	4.15	5	20	95.98
23	2	200	20	6.75	5	20	81.35
24	2	200	20	8.94	5	20	71.19
25	2	200	20	9.09	5	20	68.31
26	2	200	20	10.01	5	20	36.33

Les intervalles de variation des différentes variables sont résumés dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Les variables d'entrées de l'extraction liquide-liquide du phénol

<i>Noms des variables d'entrée</i>	<i>Désignations</i>	<i>Intervalle de variation</i>
Temps d'agitation (min)	$X_1 = t_{ag}$	2 - 15
La concentration de l'extractant (% volumique)	$X_2 = [TBP]$	10 - 50
Le rapport de la phase organique/ phase aqueuse	$X_3 = O/A$	0,5 - 4
La vitesse d'agitation (tr/min)	$X_4 = V_{ag}$	150 - 400
La température (°C)	$X_5 = T$	19 - 35
L'acidité	$X_6 = pH$	4.15 - 10.01

V.4.1 Optimisation des paramètres d'extraction

V.4.1.1. Apprentissage du modèle

Nous utilisons un comité de 10 modèles PMC, où chaque modèle est muni d'une fonction tangente hyperbolique (resp. sigmoïde) comme une fonction d'activation de la couche cachée (resp. de sortie). Les variables d'entrée du modèle, à savoir t_{ag} , [TBP], O/A, V_{ag} , T, et le pH sont normalisées entre -1 et 1 tandis que le rendement d'extraction est normalisé par la valeur 100.

L'apprentissage du comité de modèles PMC avec un nombre N croissant de neurones dans la couche cachée montre que la déviation standard de l'erreur de modélisation (2.7476, 0.6439, 0.4207, 0.0666, 0.0535) diminue avec ce nombre (Figure V.2). Nous avons alors choisi d'utiliser un comité de modèles PMC avec $N=2$ pour obtenir une bonne précision de prédiction avec une meilleure performance de généralisation.

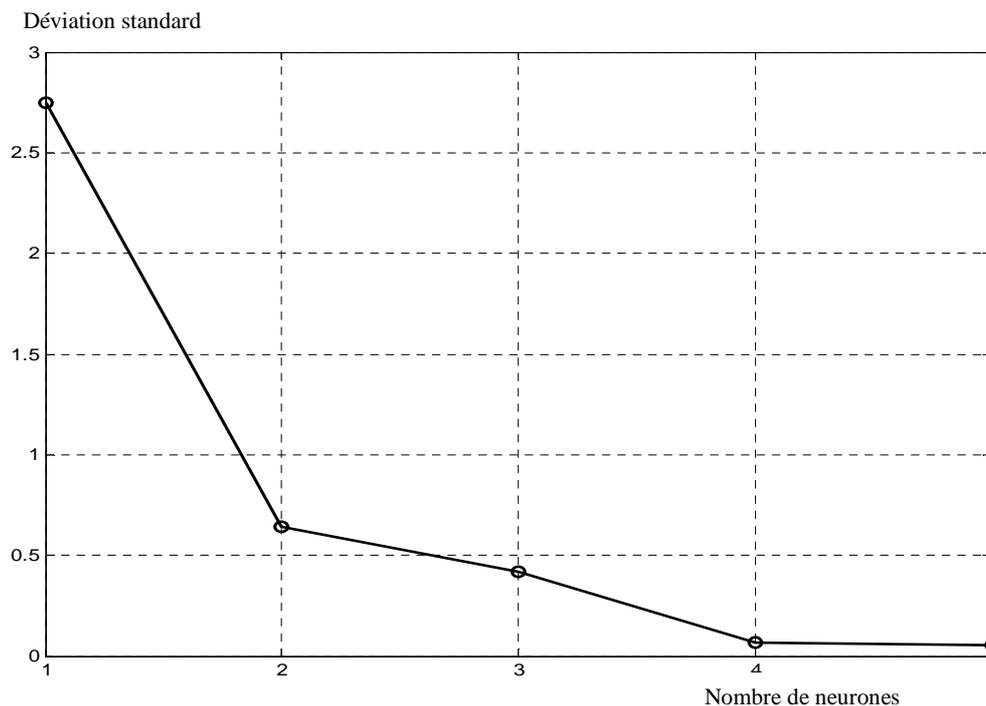


Figure V.2 : Evolution de la déviation standard d'un comité de modèles PMC en fonction du nombre de neurones dans la couche cachée.

La figure V.3 présente le rendement estimé en fonction du rendement d'extraction expérimental. Une parfaite prédiction du rendement place les points obtenus sur la ligne de pente 45°, ainsi une déviation de cette ligne représente une erreur de prédiction. Il est facile de constater que le comité avec un nombre de neurone N égal à 2 présente une bonne performance.

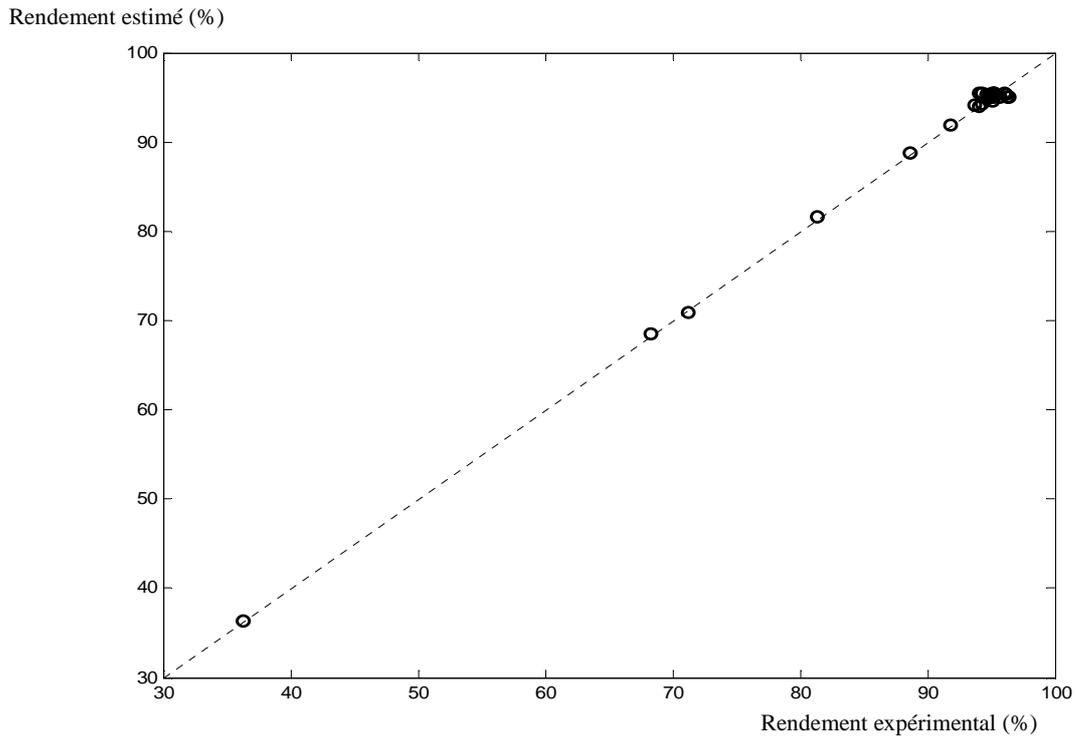


Figure V. 3 : Performance de modélisation d'un comité avec N=02

V.4.1.2. Application du modèle

Pour étudier l'influence des différents paramètres du processus d'extraction sur le rendement, nous allons perturber à chaque fois un élément du vecteur d'entrée suivant :

$$(t_{ag}, [TBP], O/A, V_{ag}, T, pH,) = (5, 20, 2, 200, 20, 5.47)$$

Les réponses du modèle synthétisé sont résumées dans les figures V.4- V.8.

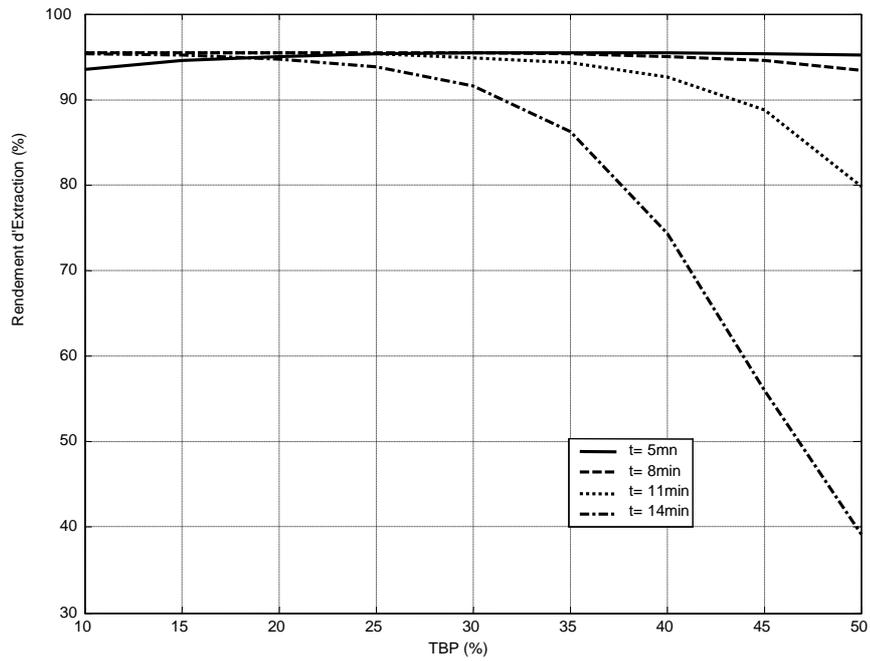


Figure V.4 : Réponse du modèle en fonction de la concentration de TBP

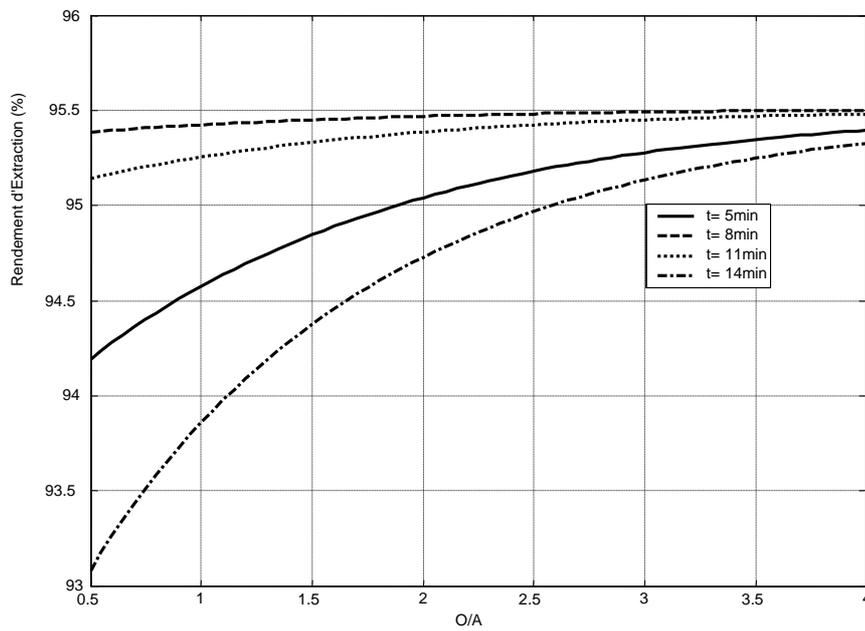


Figure V.5 : Réponse du modèle en fonction du rapport O/A

La figure V.4 illustre l'évolution du rendement d'extraction du phénol en fonction de la concentration du TBP. Ces résultats montrent que, pour les durées d'agitation 5min, 8min et 11min, les rendements d'extraction possèdent des valeurs élevées pour des concentrations d'extractant comprises entre 10% et 30%. Au-delà de cette concentration, on remarque une légère diminution du rendement pour les temps d'agitation 8min et 11min, par contre pour le temps d'agitation égal à 14min la diminution est remarquable.

La figure V.5 représente l'évolution de l'efficacité d'extraction liquide- liquide du phénol en fonction du rapport O/A. On remarque que l'augmentation du rendement d'extraction est proportionnelle avec le rapport O/A dans l'intervalle [0,5 – 3]. Au delà du rapport O/A égal à 3 et pour tout les temps d'agitation, le rapport n'a pas une grande influence sur l'efficacité d'extraction.

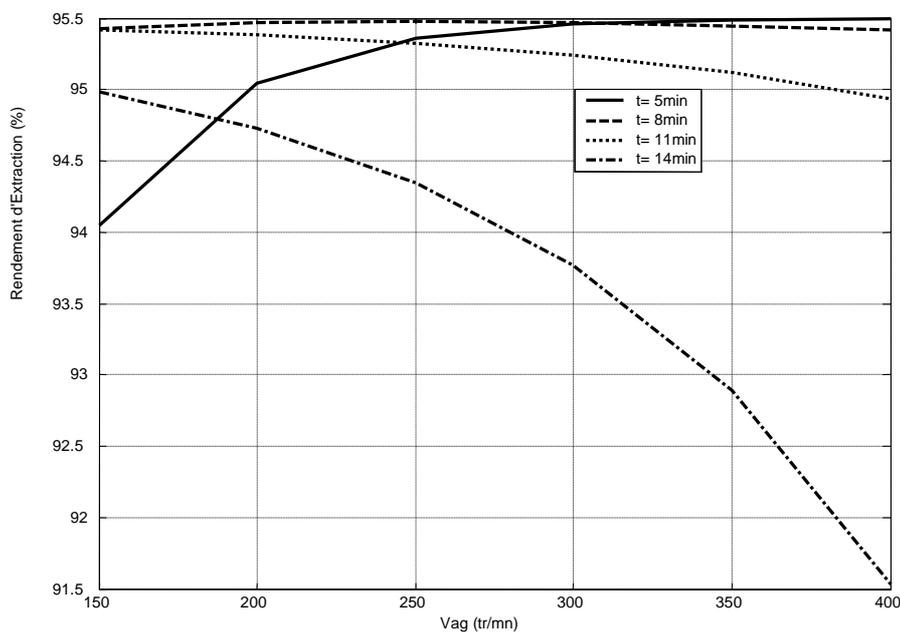


Figure V.6 : Réponse du modèle en fonction de la vitesse d'agitation

D'après les résultats illustrés sur la figure V.6, on observe que le rendement d'extraction du phénol, pour un temps d'agitation égal à 5min, augmente avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Alors que pour une durée d'agitation de 8min la vitesse n'a pas une influence sur le rendement d'extraction du phénol. Pour une durée d'agitation égale à 14min le rendement d'extraction diminue avec l'augmentation de la vitesse d'agitation.

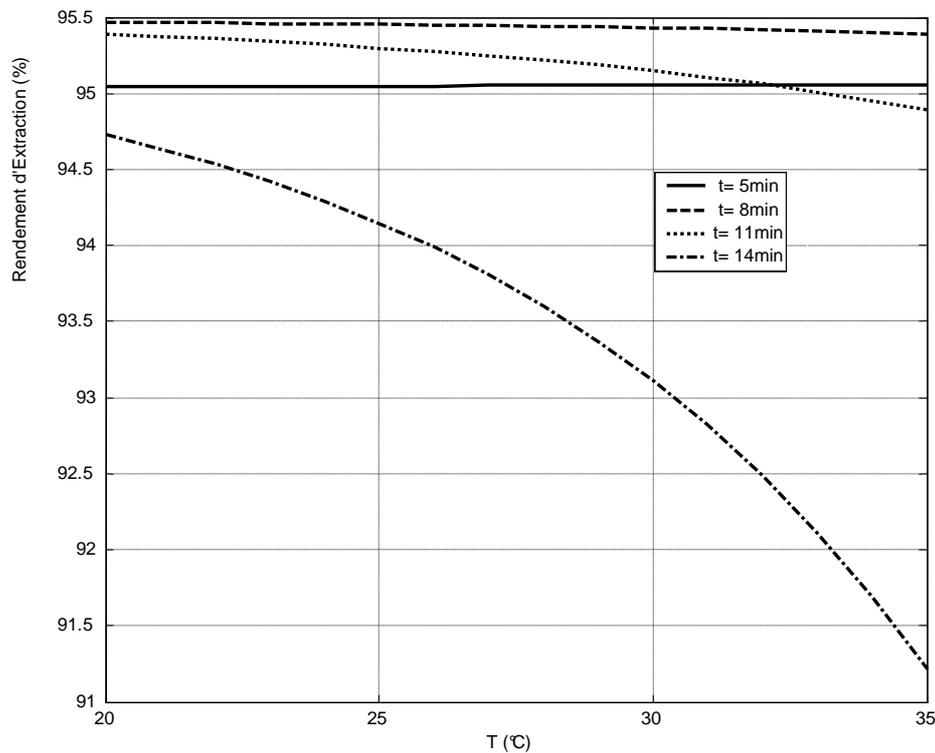


Figure V.7 : Réponse du modèle en fonction de la température

La courbe de la figure V.7 présente l'évolution du rendement d'extraction du phénol en fonction de la température. On remarque que la température n'a pas d'effet sur l'efficacité pour les deux temps d'agitations 5min et 8min. Par contre, le rendement diminue pour les autres durées d'agitation.

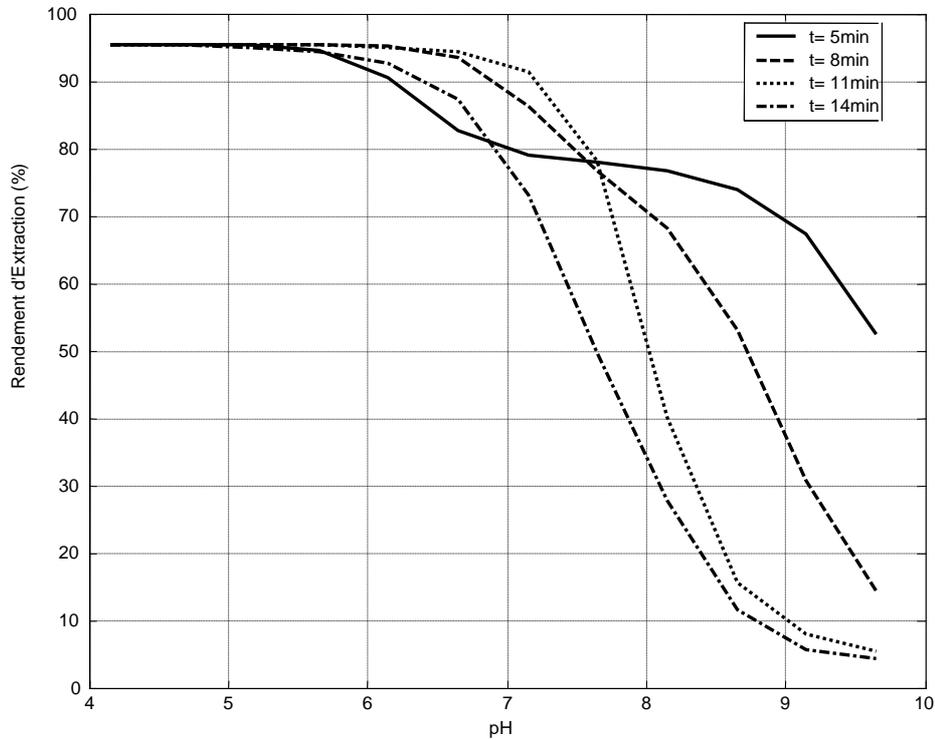


Figure V.8 : Réponse du modèle en fonction du pH

L'influence du pH de la solution aqueuse sur le rendement d'extraction du phénol est reportée sur la figure V.8. On constate que le rendement d'extraction du phénol est efficace pour des valeurs inférieures à 6. Au-delà de cette valeur, il diminue pour toutes les durées d'agitation.

V.4.1.3. Maximisation du rendement d'extraction

La détermination des conditions optimales d'extraction par une méthode de recherche exhaustive appliquée sur le modèle développé conduit aux résultats du Tableau V.3. Le rendement maximal d'extraction est de 95,51%. Il est intéressant de voir que la diminution de

la vitesse d'agitation peut être compensée par une augmentation du temps d'agitation et de la concentration de l'extractant (TBP).

Tableau V.3 : Conditions optimales d'extraction

O/A	V _{ag} (tr/min)	T(°C)	pH	t _{ag} (min)	TBP (%)	Rendement (%)
4	400	19	4.15	4.86	10	95.51
4	200	20	4.15	7.23	20	95.51

V.4.2 Optimisation des paramètres de dés extraction

Les expériences menées pour une concentration initiale de 284.7mg/l dans la phase organique, sont résumées dans le tableau V.4.

Tableau V.4 : Différents résultats expérimentaux de la dés extraction du phénol

N°	O/A	V _{ag} (tr/min)	[NaOH] (M)	t _{ag} (min)	Rendement (%)
01	0.5	200	0.2	5	29.21
02	1	200	0.2	5	48.98
03	2	200	0.2	5	50.59
04	3	200	0.2	5	50.27
05	4	200	0.2	5	50.14
06	2	200	0.4	5	61.78
07	2	200	0.6	5	54.98
08	2	200	0.8	5	54.11
09	2	200	1	5	54.21

10	2	200	0.4	3	54.23
11	2	200	0.4	8	59.04
12	2	200	0.4	10	56.73
13	2	200	0.4	12	55.53
14	2	100	0.4	5	43.23
15	2	300	0.4	5	63.68
16	2	400	0.4	5	51.32
17	2	500	0.4	5	49.27

V.4.2.1. Apprentissage du modèle :

Nous utilisons un comité de 10 modèles PMC, où chaque modèle est muni d'une fonction tangente hyperbolique (resp. sigmoïde) comme une fonction d'activation de la couche cachée (resp. de sortie). Les variables d'entrée du modèle, à savoir O/A, V_{ag} , [NaOH] et t_{ag} , et dont les intervalles de variation sont résumés dans le Tableau V.5 sont normalisées entre -1 et 1 tandis que le rendement de désextraction est normalisé par la valeur 100.

Tableau V.5 : les valeurs d'entrée de la désextraction

Noms des variables d'entrée	Désignations	Intervalle de variation
Rapport phase organique sur phase aqueuse	$X_1=O/A$	0.5 - 4
Vitesse d'agitation (tr/min)	$X_2=V_{ag}$	100 - 500
Concentration de la solution de soude (M)	$X_3=[NaOH]$	0.2 - 1
Temps d'agitation (min)	$X_4=t_{ag}$	3 - 12

L'algorithme ARB a été testé sur les données d'apprentissage pour l'estimation des paramètres des modèles PMC des comités de représentation. Le nombre de neurones de la couche cachée a été varié de 1 à 5. Les résultats obtenus s'avèrent décevantes car la déviation standard de l'erreur de modélisation reste de l'ordre de 6,35% (Figure V.9) et ceci malgré l'augmentation du nombre de neurones et l'utilisation d'un nombre élevé d'itérations de 500000.

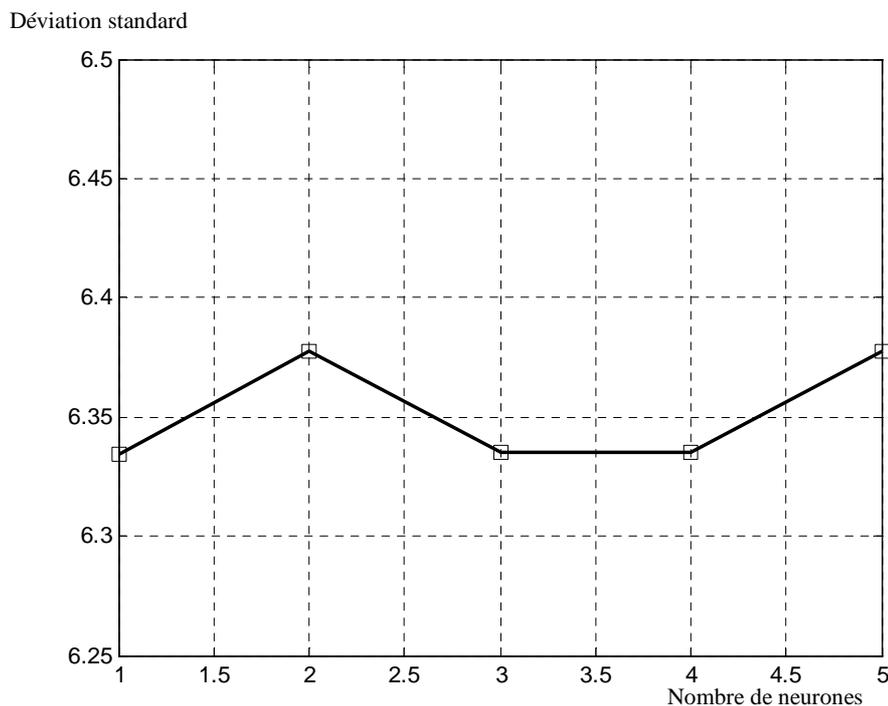


Figure V.9 : Evolution de la déviation standard d'un comité de modèles PMC en fonction du nombre de neurones dans la couche cachée.

Une analyse plus profonde des modèles synthétisés montre qu'ils tendent à produire une valeur fixe d'environ 50% au rendement quelque soit les données d'entrée de l'ensemble d'apprentissage (Figure V.10). La faible taille de l'ensemble d'apprentissage et surtout la dominance du terme de lissage de l'algorithme ARB devant le terme de prédiction peuvent expliquer ces constatations.

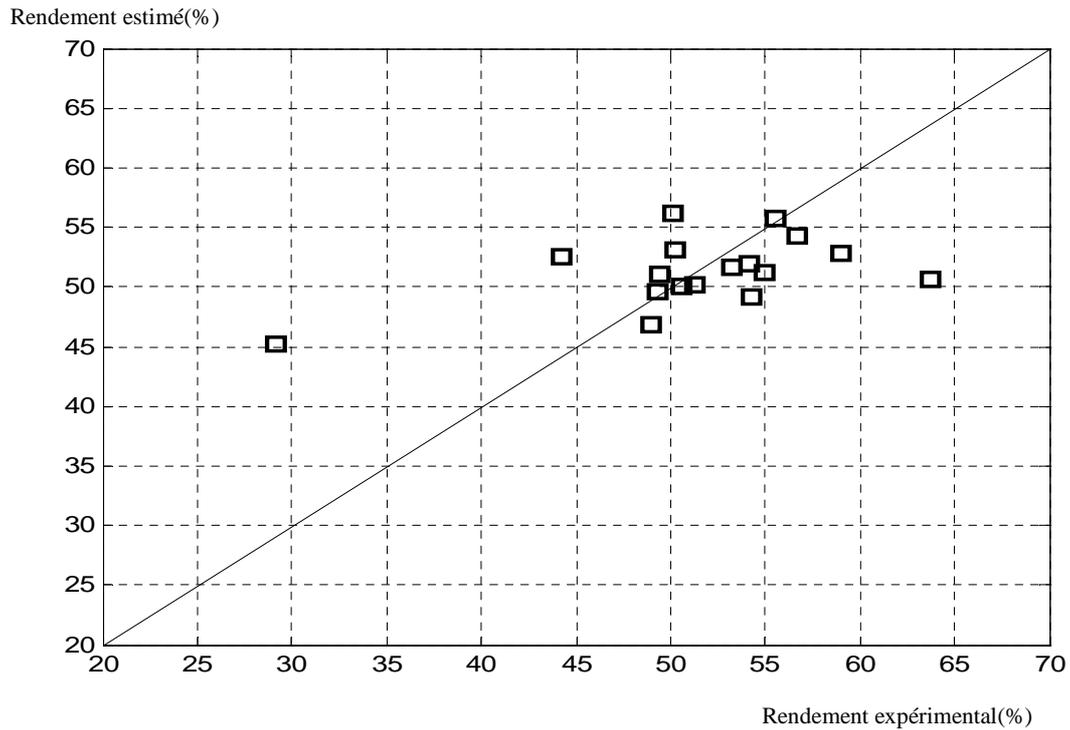


Figure V.10 : Performance de modélisation d'un comité avec $N=03$

Dans le but de surmonter cette difficulté, nous proposons d'utiliser les connaissances à priori disponibles sur le processus de dés extraction. Au lieu de modéliser directement le rendement par un comité de modèles PMC, nous allons modéliser cette fois-ci la constante K_{Desex} de dés extraction. Le modèle mixte utilisé découle de la méthode des pentes (Annexe VI) :

L'expression du coefficient de distribution est donnée par la formule suivante :

$$\text{Log}D = \text{Log}K_{desx} + \text{Log}[NaOH] \quad \text{V.8}$$

Et le rendement de dés extraction :

$$E(\%) = \frac{100D}{D + A/O} \quad \text{V.9}$$

L'apprentissage du comité de modèles PMC avec un nombre N croissant de neurones dans la couche cachée montre que la déviation standard de l'erreur de modélisation diminue avec ce nombre (Figure V.11) et que l'algorithme ARB converge dans la plupart des cas après un nombre d'itérations ne dépassant pas la valeur 2000. Nous avons alors choisi d'utiliser un comité de modèles PMC avec $N=3$ qui donne une déviation standard de 3%. La figure V.12 présente le rendement estimé en fonction du rendement d'extraction expérimental pour un tel choix. Il est facile de constater que le comité avec $N=3$ présente une très bonne performance de prédiction par rapport au modèle de représentation sans connaissance précédent.

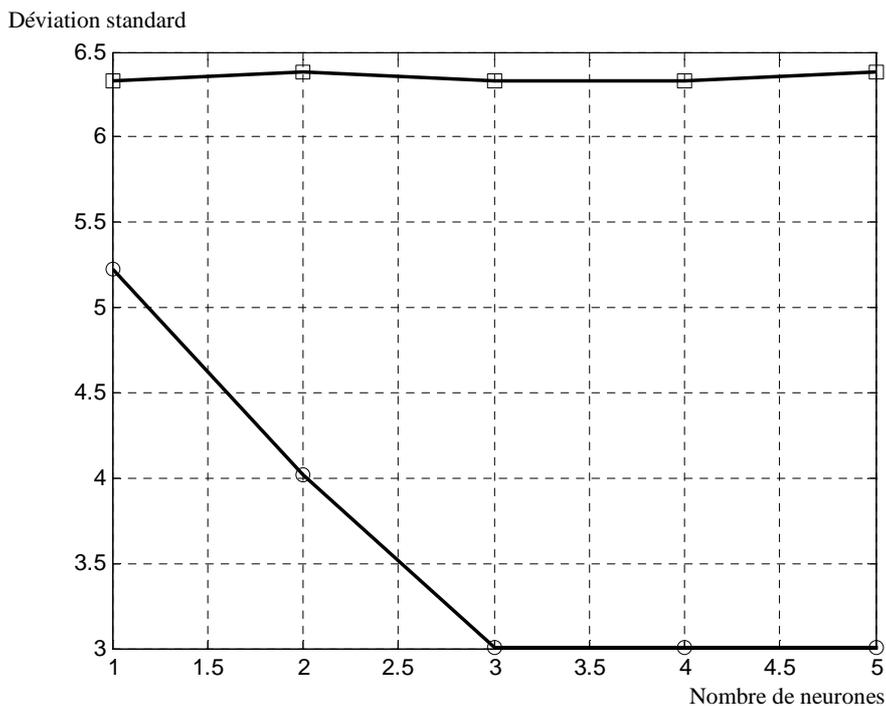


Figure V.11 : Evolution de la déviation standard d'un comité de modèles PMC en fonction du nombre de neurones dans la couche cachée.

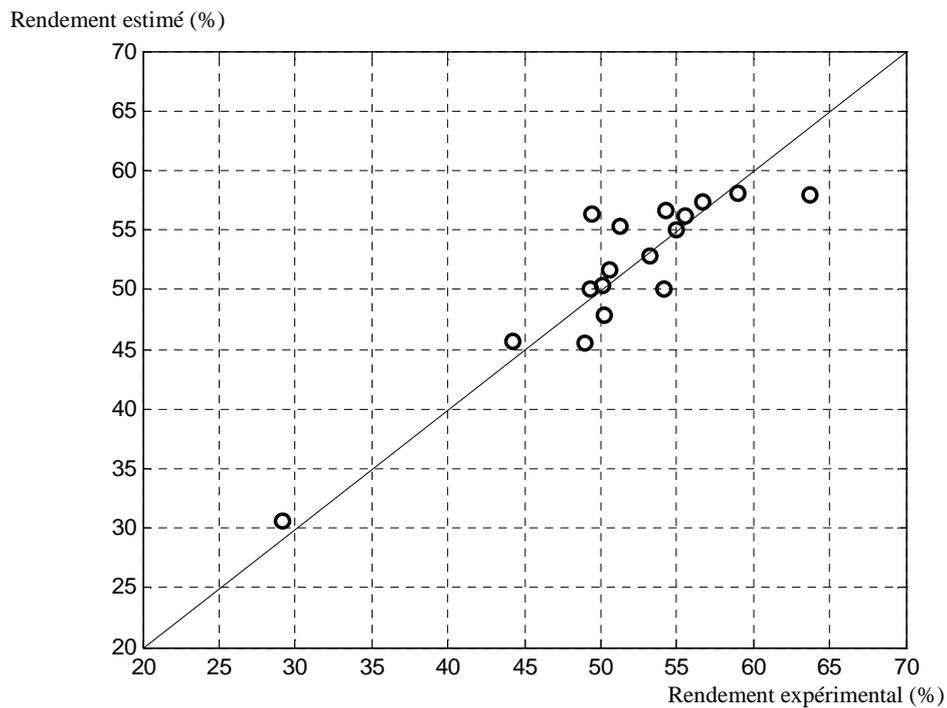


Figure V.12 : Performance de modélisation d'un comité avec N=03

V.4.2.2. Application du modèle

Pour étudier l'influence des différents paramètres du processus de désextraction sur le rendement, nous allons perturber à chaque fois un élément du vecteur d'entrée suivant :

$$(O/A, V_{ag}, [NaOH], t_{ag}) = (2, 300, 0.4, 5)$$

Les réponses du modèle synthétisé sont résumées dans les figures V.13-V.15.

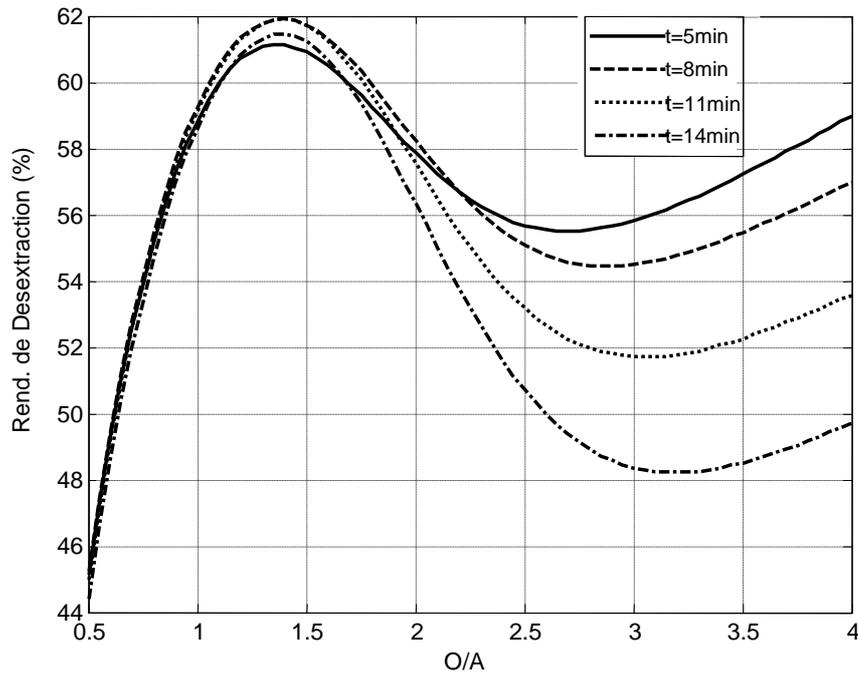


Figure V.13 : Réponse du modèle en fonction du rapport O/A

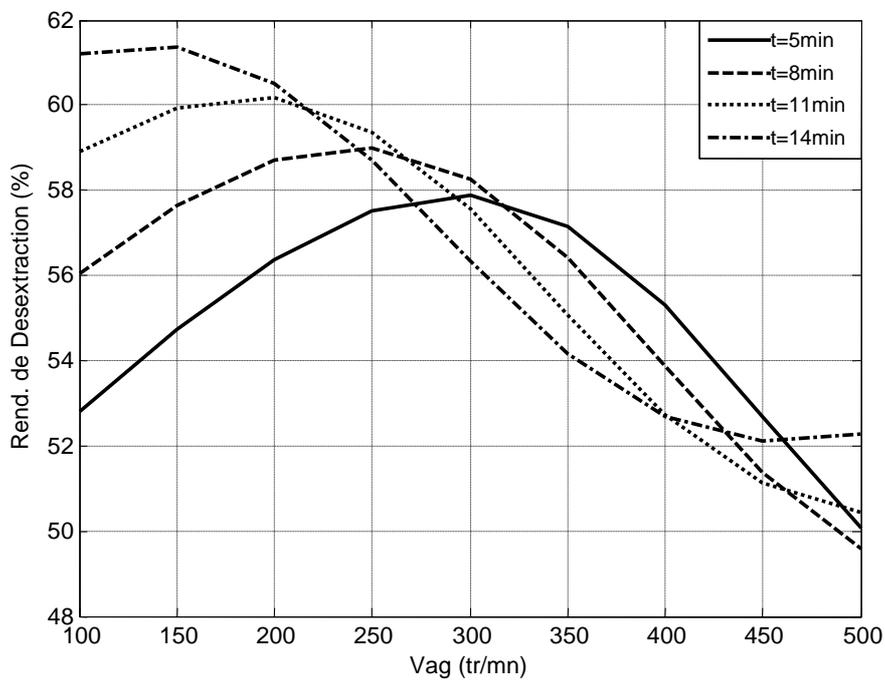


Figure V.14 : Réponse du modèle en fonction de la vitesse d'agitation

La figure V.13 illustre l'évolution du rendement de dés extraction du phénol en fonction du rapport O/A. On observe trois zones :

$0,5 < O/A < 1,5$: le rendement de dés extraction augmente avec l'augmentation du rapport O/A et il atteint une valeur maximale (62%) pour un temps d'agitation égal à 8min.

$1,5 < O/A < 3$: pour les différentes durées d'agitation le rendement de dés extraction diminue.

$3 < O/A < 4$: le rendement de dés extraction augmente une autre fois selon l'ordre croissant des temps d'agitation.

L'influence du rendement de dés extraction du phénol en fonction de la vitesse d'agitation est reportée sur la figure V.14. Ces résultats montrent que la dés extraction est défavorisée à des vitesses d'agitation supérieures à 300tr/min.

Plus la durée d'agitation est lente plus la vitesse d'agitation donnant le meilleur rendement est faible.

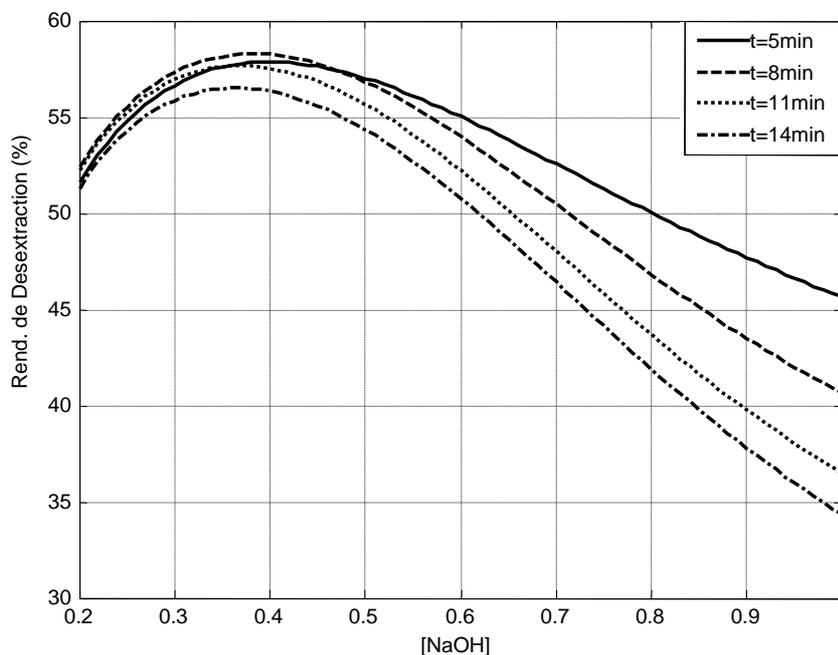


Figure V.15 : Réponse du modèle en fonction de la concentration en NaOH

La variation du rendement de dés extraction en fonction de la concentration de NaOH est présentée sur la figure V.15. D'après cette courbe, on constate que la dés extraction est favorable dans la gamme de concentration comprise entre 0,2M et 0,4M. Au-delà de cette valeur (supérieure à 0,4M) la dés extraction du phénol est inefficace.

V.4.2.3. Maximisation du rendement de dés extraction :

La détermination des conditions optimales de dés extraction par une méthode de recherche exhaustive appliquée sur le modèle mixte développé conduit aux résultats du tableau V.6. Le rendement maximal d'extraction est de 69,71%. Il est intéressant de remarquer la présence d'une concordance presque parfaite des solutions optimales associées aux comités utilisant un nombre de neurones entre 3 et 5.

Tableau V.6 : Conditions optimales de dés extraction en fonction du nombre de neurones

Nombre de neurones	O/A	V_{ag} (tr/min)	NaOH (M)	t_{ag} (min)	Rendements (%)
1	4	100	1	12	62.39
2	4	100	1	3	62.25
3	4	100	1	3	69.71
4	4	100	1	3	69.70
5	4	100	1	3	69.70

V.5 Conclusion

La modélisation par les réseaux de neurones a été appliquée avec succès pour la prédiction des rendements d'extraction liquide-liquide et de la dés extraction et pour l'optimisation des différentes variables de ce processus foncièrement non linéaire. Pour l'extraction, cette technique prévoit un rendement de 95.51% lorsqu'on utilise les conditions suivantes :

Tableau V.7 : Conditions optimales de l'extraction liquide-liquide du phénol

O/A	V _{ag} (tr/min)	T(°C)	pH	t _{ag} (min)	TBP (%)	Rendement (%)
4	400	19	4.15	4.86	10	95.51
4	200	20	4.15	7.23	20	95.51

Par contre, pour la dés extraction, il a fallu introduire des connaissances à priori sur ce processus en combinant la méthode des pentes avec la technique des réseaux de neurones pour prévoir finalement un rendement de dés extraction d'environ 69.71% pour les conditions suivantes :

Tableau V.8 : Conditions optimales de dés extraction du phénol

O/A	V _{ag} (tr/min)	NaOH	t _{ag} (min)	Rendement (%)
4	100	1	3	69.71

Conclusion Générale

La pollution des eaux est devenue, depuis quelques décennies, une préoccupation majeure de notre société. Cette pollution peut avoir plusieurs sources (industrielles, agricoles...). Elle se manifeste par la présence de polluants organiques ou inorganiques, parmi les quels on peut citer les métaux lourds, les pesticides... Le polluant étudié dans ce travail est le phénol. L'étude d'élimination de ce polluant est réalisée par la technique d'extraction liquide- liquide.

Ce travail est composé de trois parties représentant les trois études effectuées. La première partie concernant l'optimisation des paramètres de l'extraction et la désextraction du phénol. La seconde partie porte sur l'élaboration d'un modèle physico-chimique à l'interface liquide- liquide et la troisième représente la modélisation de la technique d'extraction liquide- liquide par les réseaux de neurones.

La première partie est consacrée à l'optimisation des paramètres de l'extraction liquide- liquide proprement dite, les résultats expérimentaux obtenus indiquent que l'extraction du phénol est favorisée dans un milieu acide et que la température n'a pas une grande influence sur l'efficacité de l'extraction liquide- liquide du phénol. Le rendement maximal d'extraction du phénol (95,73%) est obtenu sous les conditions opératoires suivantes :

- La concentration initiale du phénol : 300mg/l
- Le temps d'agitation : 5min
- La concentration de l'extractant (TBP) : 20%
- Le rapport O/A : 2
- La vitesse d'agitation : 200tr/min
- La température 20°C
- Le pH : 5,47

Une fois que l'étape d'extraction liquide- liquide proprement dite est réalisée, nous nous sommes intéressés à évaluer les conditions optimales de la régénération de la phase organique. Cette étape consiste à récupérer le phénol de la phase organique. Ces conditions qui donnent lieu à un rendement maximal (63,68%) sont :

- Le rapport O/A : 2
- La concentration de NaOH : 0,4M
- La vitesse d'agitation : 300tr/min
- Le temps d'agitation : 5min

Dans la deuxième partie nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un modèle physico- chimique. Ce modèle prend en compte les deux contributions physique et chimique de l'extraction par le diluant et l'extractant respectivement sur le coefficient de distribution. Toutefois, ces deux contributions sont disjointes dans l'expression du modèle, ce qui nous a permis d'identifier des paramètres du modèle et de conclure que le phénomène chimique domine l'extraction du phénol à l'interface liquide- liquide.

L'utilisation de la méthode des pentes a permis d'évaluer les coefficients stéchiométriques de la réaction entre le phénol et la concentration d'extractant (TBP) à l'interface liquide- liquide.

En ce qui concerne la modélisation de cette technique par les réseaux de neurones, elle a été appliquée avec succès pour la prédiction des rendements d'extraction et de dés extraction du phénol et pour l'optimisation des différentes variables de ce processus foncièrement non linéaire.

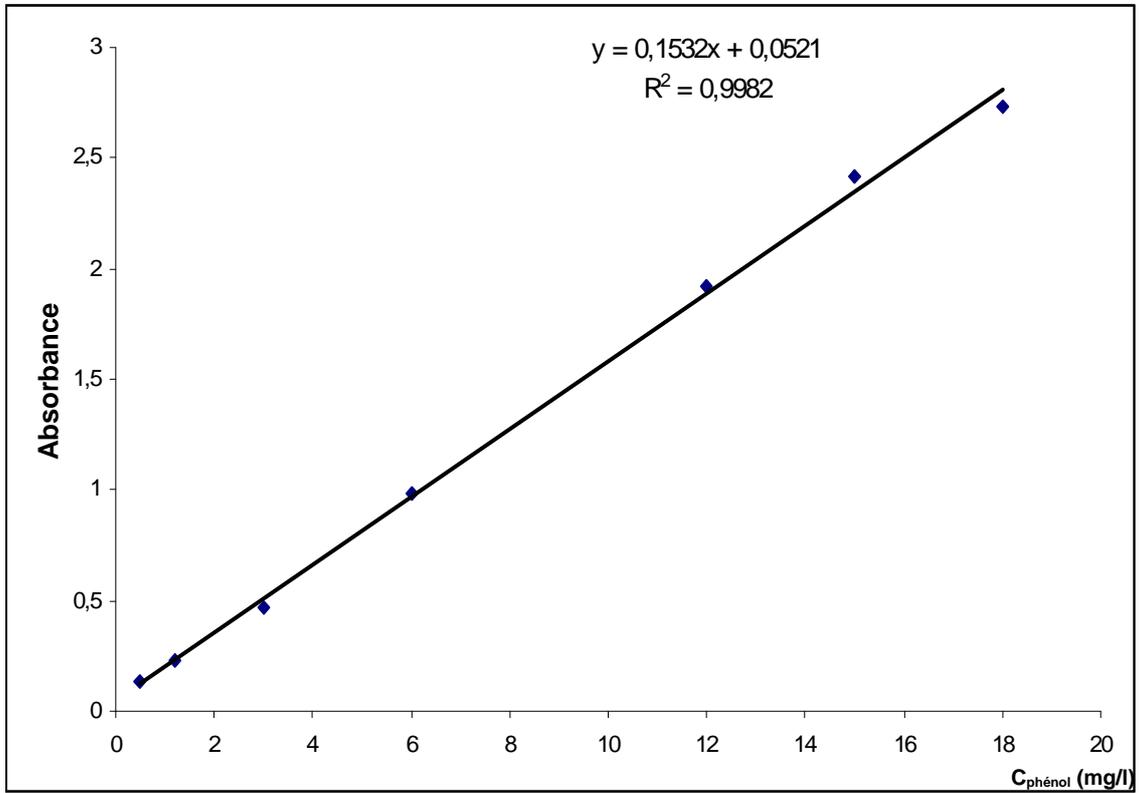
Pour l'extraction liquide- liquide, l'architecture choisie est un comité de dix PMC, chaque PMC comporte une couche d'entrée avec six neurones correspondant aux conditions opératoires, une couche cachée avec deux neurones et une couche de sortie avec un neurone déterminant le résultat désiré (rendement). Cette technique prévoit deux maximum locaux (le rendement maximal est obtenu pour deux vecteurs différents de conditions opératoires).

Par contre, pour la désélection, il a fallu introduire des connaissances à priori sur ce processus en combinant la méthode dite de pentes avec la technique des réseaux de neurones pour prévoir un rendement de désélection de 69,71%. L'architecture utilisée dans ce cas est constituée d'une couche d'entrée avec quatre neurones correspondant aux paramètres à optimiser, une couche cachée avec trois neurones et une couche de sortie avec un seul neurone correspond au calcul du rendement.

Notre expérience a été enrichissante sur de nombreux plans et notamment le savoir faire acquis dans le développement d'applications et à moyen terme nous prévoyons plusieurs possibilités d'évolution (utiliser des paramètres supplémentaires, élargir la base d'apprentissage et ainsi la généralisation pourra être plus performante..).

ANNEXE I : Fiche toxicologique pour le phénol

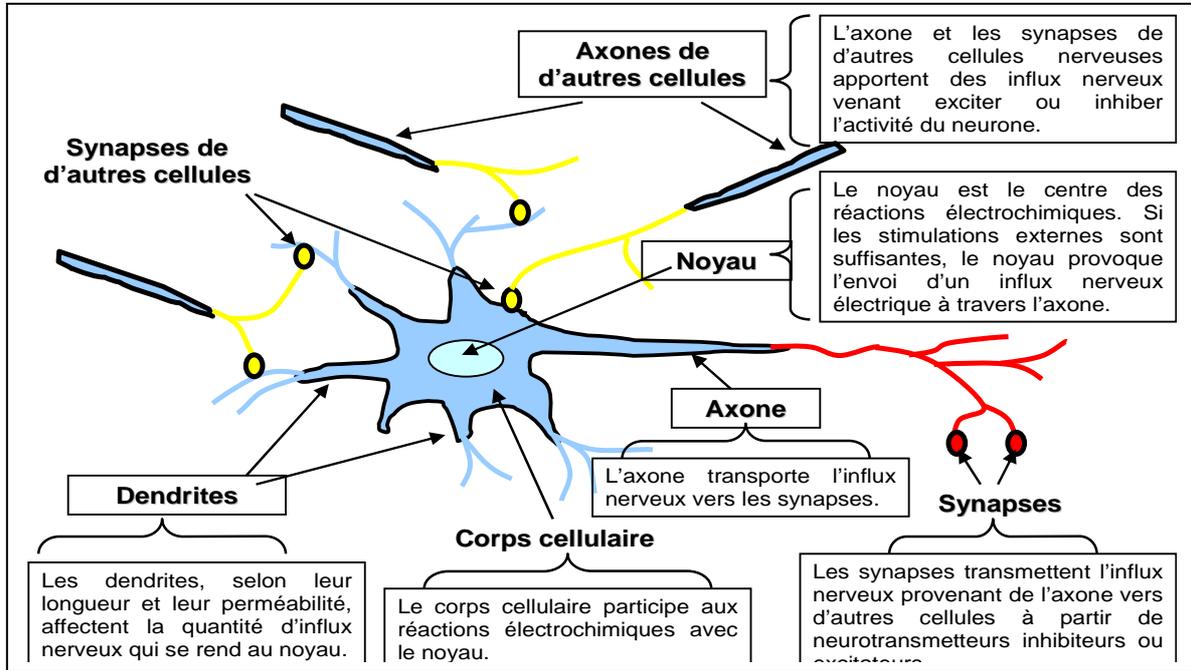
<i>Informations sur le phénol</i>	
formule	C ₆ H ₅ OH
Poids moléculaire	94,11 g/mol
synonymes	Monohydroxybenzène, phenyl alcool, phényl hydrate, fenol, fenolo, carbolic acid, phenylic acid, phenyl hydroxide
<i>Identification des dangers</i>	
Toxique par contact avec la peau et par ingestion Provoque des brûlures	
<i>Mesure de premier secours</i>	
En cas de contact, laver immédiatement et abondamment la peau avec l'eau En cas d'accident ou malaise consulter immédiatement un médecin (si possible lui montrer l'étiquette).	
<i>Stockage</i>	
Le stockage du phénol peut s'effectuer dans des récipients galvanisés, étamés, en nickel, en verre ou en aluminium (dans ce cas, la présence de traces d'eau- 0,3% minimum est nécessaire pour prévenir la corrosion). Les récipients en cuivre ou en fer sont à déconseiller	
<i>Propriétés chimiques</i>	
Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réduction du phénol en présence de zinc conduit au benzène. A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc	

ANNEXE II : Courbe d'étalonnage du phénol

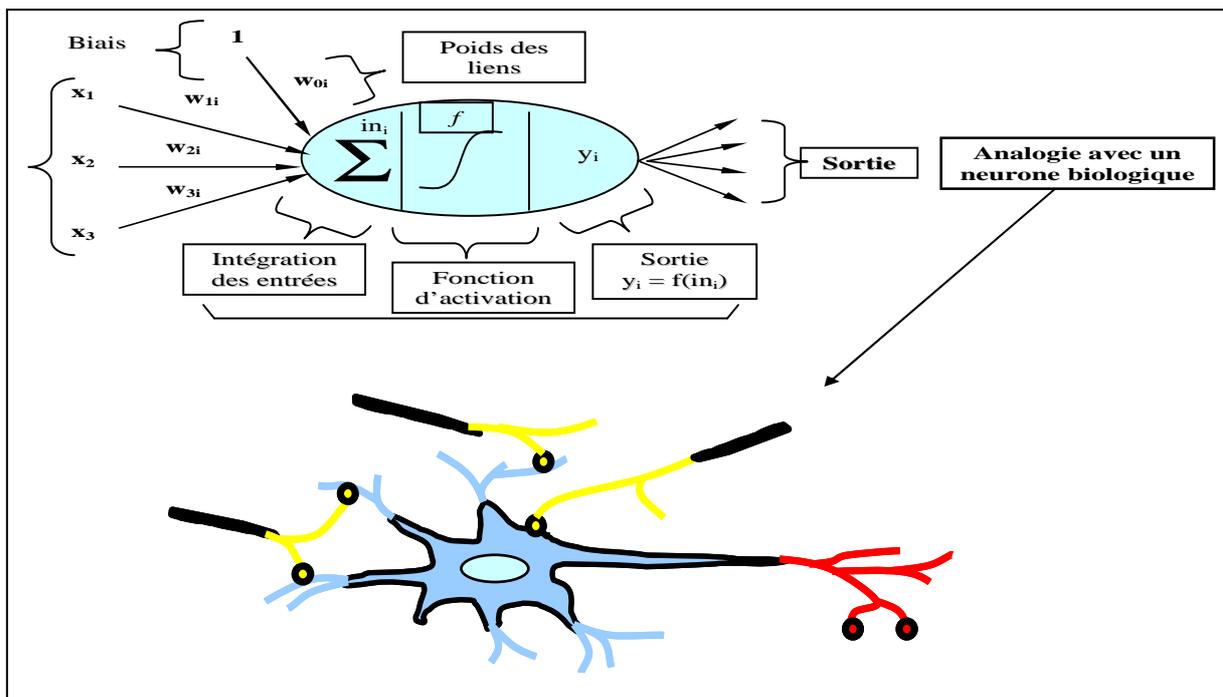
Courbe d'étalonnage du phénol ($\lambda = 270\text{nm}$)

ANNEXE III : Réseaux de neurones

1. Neurone biologique :



2. Neurone artificiel :



- *Entrées* : directement les entrées du système ou peuvent provenir d'autres neurones.
- *Biais* : entrée toujours à 1 qui permet d'ajouter de la flexibilité au réseaux en permettant de varier le seuil de déclenchement du neurone par l'ajustement du poids lors de l'apprentissage.
- *Poids* : facteurs multiplicateurs qui affectent l'influence de chaque entrée sur la sortie du neurone.
- *Noyau* : intègre toutes les entrées et le biais et calcul la sortie du neurone selon une fonction d'activation qui est souvent non linéaire pour donner une grande flexibilité d'apprentissage.
- *Sortie* : directement une des sorties du système ou peut être distribuée vers d'autres neurones.

ANNEXE IV : Algorithmes d'apprentissage

L'apprentissage est une phase de développement d'un réseau de neurone durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré.

1. Algorithme de rétropropagation (ARP):

La technique de rétropropagation du gradient est une méthode qui permet de calculer le gradient de l'erreur pour chaque neurone du réseau, de la dernière couche vers la première.

L'historique des publications montre que l'ARP a été découvert indépendamment par différents auteurs mais sous différentes appellations. Le principe de la rétropropagation peut être décrit en trois étapes fondamentales : acheminement de l'information à travers le réseau ; rétropropagation des sensibilités et calcul du gradient ; ajustement des paramètres par la règle du gradient approximé. Il est important de noter que l'ARP souffre des limitations inhérentes à la technique du gradient à cause du risque d'être piégé dans un minimum local. Il suffit que les gradients ou leurs dérivées soient nuls pour que le réseau se trouve bloqué dans un minimum local. Ajoutons à cela la lenteur de convergence surtout lorsqu'on traite des réseaux de grande taille (c'est à dire pour lesquels le nombre de poids de connexion à déterminer est important).

2. Méthode de quasi-Newton :

Cet algorithme nécessite la connaissance des valeurs de la fonction objectif à minimiser et du vecteur des dérivées premières au point solution courant. Le vecteur est évalué analytiquement.

Avec les méthodes quasi Newton, on veut généraliser la formule itérative de Newton :

$$X^{k+1} = X^k - \alpha^k \left[\nabla^2 f(X^k) \right]^{-1} \nabla f(X)$$

Le principe des méthodes de résolution de type Quasi-Newton est de générer une séquence de matrices symétriques définies positives qui soient des approximations,

toujours améliorées, de la matrice Hessienne réelle ou de son inverse. Désignons par H_k l'inverse de la matrice Hessienne $[\nabla^2 f(X^k)]^{-1}$ et par B_k la suite des estimations de la matrice Hessienne $\nabla^2 f(X^k)$.

On cherche une méthode telle que, dans le cas d'un problème quadratique, la matrice B_k converge vers la valeur exacte des dérivées seconde (constante dans ce cas), de sorte qu'en fin de convergence, on retrouve une convergence de type Newton. Si l'on applique la méthode à une fonction quelconque, B_k peut être considéré, à chaque instant, comme une approximation (définie positive) du Hessien.

3.Algorithme de BFGS :

L'algorithme de BFGS (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shanno) prend implicitement en compte les dérivées seconde et s'avère donc nettement plus performante que la méthode de la rétropropagation. Le nombre d'itérations est nettement plus faible et le temps de calcul réduits d'autant.

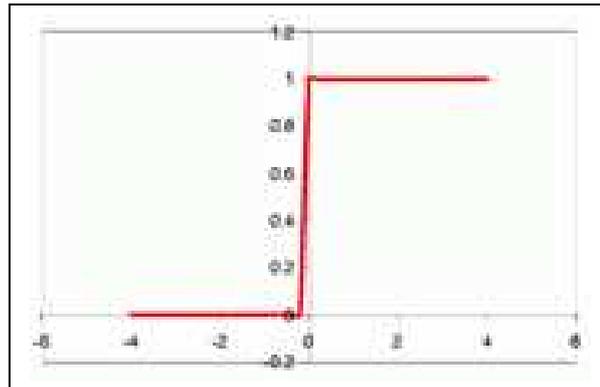
L'algorithme de BFGS est une règle d'ajustement des paramètres qui a l'expression suivante :

$$\theta^k = \theta^{k-1} \pm \mu_k M_k \nabla J(\theta^{k-1})$$

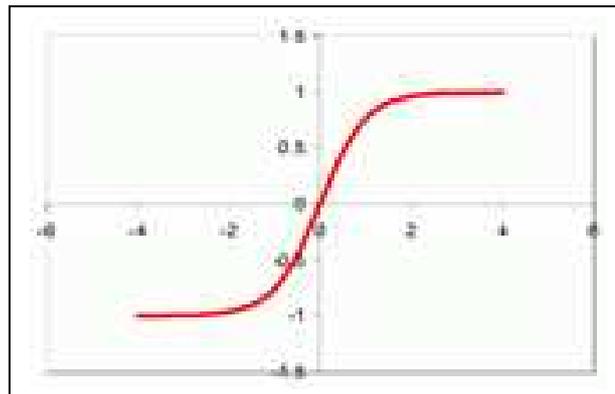
Où M_k est une approximation, calculée itérativement, de l'inverse de la matrice Hessienne.

ANNEXE V : Fonctions d'activations

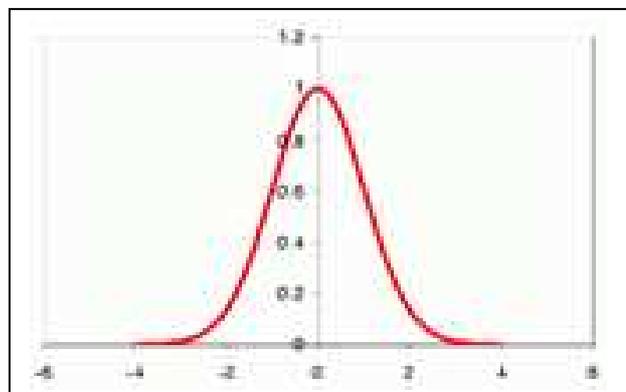
L'utilisation d'une fonction d'activation non- linéaire permet de modéliser des équations dont la sortie n'est pas une combinaison linéaire des entrées. On peut citer quelques fonctions d'activations :



Fonction à seuil



Fonction tangente Hyperbolique



Fonction Gaussienne

ANNEXE VI : Application de la méthode de pente

La réaction de désextraction du phénol par la solution basique NaOH est donnée par :



L'expression de la constante de désextraction $K_{désex}$:

$$K_{désex} = \frac{[C_6H_5ONa]}{[C_6H_5OH][NaOH]} \quad 2$$

Le coefficient de distribution $D_{désex}$:

$$D_{désex} = \frac{[C_6H_5ONa]}{[C_6H_5OH]} \quad 3$$

D'après les équations (2) et (3) on obtient :

$$D_{désex} = K_{désex} [NaOH] \quad 4$$

L'utilisation de la méthode des pentes donne :

$$\text{Log}D_{désex} = \text{Log}K_{désex} + \log[NaOH] \quad 5$$

Et le rendement de désextraction :

$$E(\%) = \frac{100D}{D + A/O} \quad 6$$

ANNEXE VII : Résultats expérimentaux de l'extraction liquide- liquide du phénol*Tableau 1 : Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction du temps d'agitation*

Temps d'agitation (min)	2	5	8	10	15
Rendement (%)	88,63	91,78	91,26	91,11	91,03

Tableau 2: Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction de la concentration du TBP

Concentration du TBP(%)	10	20	30	40	50
Rendement (%)	91,78	95,16	94,98	94,95	94,82

Tableau 3: Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction du rapport O/A

Rapport O/A	0,5	1	2	3	4
Rendement (%)	94,33	95,16	96,45	96,23	96,04

Tableau 4: Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction de la vitesse d'agitation

Vitesse d'agitation (tr/min)	150	200	250	300	400
Rendement (%)	93,67	96,45	95,61	95,27	95,12

Tableau 5: Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction de la température

Température(°C)	19	20	25	30	35
Rendement (%)	96,25	96,45	95,73	95,21	94,92

Tableau 6: Rendements d'extraction liquide – liquide du phénol en fonction du pH

pH	4,15	5,47	6,75	8,94	9,09	10,11
Rendement (%)	95,98	96,47	81,35	71,19	68,31	36,33

ANNEXE VIII : Résultats expérimentaux de la dés extraction du phénol*Tableau 1: Rendements de la dés extraction du phénol en fonction du rapport O/A*

Rapport O/A	0,5	1	2	3	4
Rendement (%)	29,21	48,49	50,59	50,27	50,14

Tableau 2: Rendements de la dés extraction du phénol en fonction de la concentration de NaOH

[NaOH] (M)	0,2	0,4	0,6	0,8	1
Rendement (%)	50,59	61,78	54,98	54,11	54,21

Tableau 3: Rendements de la dés extraction du phénol en fonction du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	3	5	8	10	12
Rendement (%)	54,23	61,78	59,04	56,73	55,53

Tableau 4: Rendements de la dés extraction du phénol en fonction de la vitesse d'agitation

Vitesse d'agitation (tr/min)	100	200	300	400	500
Rendement (%)	43,23	61,78	63,68	51,32	49,27