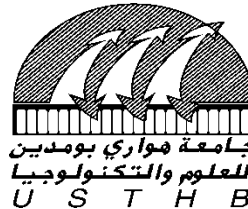


N° d'ordre: 06/2021-D/GP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des procédés



Thèse de Doctorat en Sciences

Présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur

En : GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie des Procédés industriels

Par : BOUREDJI Hamza

Sujet

Modélisation et optimisation du transport des contaminants à travers un milieu poreux: Couplage du non équilibre physique et la non linéarité d'adsorption

Soutenue publiquement, 21/09/2021, devant le jury composé de:

M. M. BELMADANI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme N. BENDJABALLAH-LALAOUI	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
M. O. BOURAS	Professeur à l'USDB	Examineur
M. E.H. BENYOUSSEF	Professeur à l'ENP-Alger	Examineur
Mme Kh. KAABECHE	Maître de Conférences/A à l'ENP-Constantine	Examinatrice
M. Y. BOUCHEFFA	Maître de Conférences/A à l'USTHB	Examineur

REMERCIEMENTS

Avant tout, je dois remercier **ALLAH** le tout puissant qui m'a donné la force pour terminer ce travail;

En premier lieu je tiens à remercier vivement ma directrice de thèse, Madame BENDJABALLAH-LALAOUI Nadia pour: sa disponibilité, ses conseils avisés et pour ses qualités humaines. Elle m'a fait profiter de son expérience et de sa rigueur, ce fut un grand plaisir de travailler avec elle, durant la préparation du Magister puis du Doctorat;

Je tiens aussi à remercier Monsieur BELMADANI Mohamed Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène pour m'avoir fait un grand honneur et plaisir en acceptant de présider le jury;

Je remercie aussi Messieurs BOURAS Omar Professeur à l'université de Blida, BENYOUSSEF El-Hadi Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, Madame KAABECHE-DJERAFI Khatima Maître de conférence (A) à l'école nationale polytechnique de Constantine, Monsieur BOUCHEFFA Youcef Maître de conférence (A) à l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, pour m'avoir fait honneur et plaisir en acceptant d'examiner ce travail;

Un grand remerciement s'adresse à Monsieur AFRID Mohamed Professeur à l'école nationale polytechnique de Constantine pour son aide surtout dans l'élaboration du code de calcul.

Je ne saurais oublier Monsieur MERZOUGUI Abdlekrim Professeur à l'université de Biskra pour son aide inestimable qu'il m'a réservé. Sans oublier aussi mes collègues RENNANE Samira et MOUDOUD Nacereddine pour leur aide et leur soutien;

Enfin mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

DEDICACES

A toute ma famille

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont enseigné

RESUME

Le modèle du non équilibre physique (PNE) a été utilisé pour présenter le transport des contaminants à travers un milieu poreux. Une solution numérique pour le modèle PNE est obtenue en utilisant la méthode des volumes finis (MVF) basée sur l'algorithme de Thomas (TDMA). Le programme développé a été écrit en MATLAB, il est capable de résoudre l'équation d'advection-dispersion Fickienne (EADF) et l'équation PNE spécifique au modèle mobile-immobile dans les cas de sorption linéaire et non linéaire de Freundlich et de Langmuir. Les paramètres du transport des solutés (teneur en eau immobile, coefficient de transfert de masse et coefficient de dispersion) sont estimés à l'aide de différents algorithmes tels que l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM), l'algorithme génétique (GA), l'algorithme de recuit simulé (SA). Pour surmonter les limites des méthodes d'optimisation déterministes qui sont plutôt instables et divergents autour d'un minimum local, un algorithme hybride (GA+LM, SA+LM) permet d'estimer les paramètres du transport des solutés. Les solutions numériques sont vérifiées à l'aide des expériences menées par Semra (2003) pour l'isotherme d'adsorption linéaire, Appert-Collin (1999) pour l'isotherme non linéaire de Freundlich et Dridi-Dhaouadi (1997) pour l'isotherme de Langmuir. Les résultats montrent que l'algorithme hybride (GA+LM, SA+LM) est plus précis que les autres (GA, SA et LM). Dans l'ensemble, le modèle du non équilibre physique couplé avec l'isotherme non linéaire (Freundlich ou Langmuir) s'avère précis et fiable pour décrire le transport des solutés dans le cas de faibles concentrations initiales, en revanche, le modèle d'advection – dispersion couplé avec l'isotherme non linéaire (Freundlich ou Langmuir) est plus approprié pour simuler les données expérimentales dans le cas de fortes concentrations initiales. Les paramètres du modèle PNE (teneur en eau immobile, coefficient de transfert de masse et coefficient de dispersion) ont tendance à varier avec la concentration initiale et le débit. Une nouvelle relation est proposée pour calculer la variance réduite (σ_r^2) en fonction du coefficient de dispersion, la vitesse de l'eau dans la phase mobile, la longueur de la colonne et de l'intensité d'adsorption.

Mots clés : Algorithme hybride, Courbe de percée, Méthode des volumes finis, Isotherme non linéaire, Non équilibre physique.

ABSTRACT

The physical non-equilibrium (PNE) model was used to describe the transport of solutes in porous media. A numerical solution for PNE model is obtained using the finite volume method (FVM) based on the tridiagonal matrix algorithm (TDMA). The program developed was written in MATLAB, it can solve the advection–dispersion (ADE) and the PNE equations for the mobile-immobile model with linear isotherm and non linear isotherm (Freundlich and Langmuir). The solute transport parameters, (immobile water content, mass transfer coefficient and dispersion coefficient), are estimated using different algorithms such as Levenberg-Marquardt algorithm (LM), genetic algorithm (GA), simulated annealing algorithm (SA). To overcome the limitations of deterministic optimization models, which are rather instable and divergent around a local minimum, hybrid algorithm (GA+LM, SA+LM) allows the estimation of the solute transport parameters. Numerical solutions are verified using the experiments conducted by Semra (2003) for linear adsorption isotherm, Appert-Collin (1999) for non-linear isotherm of Freundlich and Dridi-Dhaouadi (1997) for Langmuir isotherm. The results show that the hybrid algorithm (GA+LM, SA+LM) is more accurate than others (GA, SA and LM). Overall, the physical non-equilibrium model coupled with the nonlinear isotherm (Freundlich or Langmuir) is found to be accurate and reliable for describing the solute transport in the case of low initial concentrations, whereas the advection–dispersion model with nonlinear isotherm (Freundlich or Langmuir) is more suitable to describe the experimental data for high initial concentrations. It is found that the PNE parameter values (immobile water content, mass transfer coefficient and dispersion coefficient) have a tendency to vary with the initial concentration and the flow rate. A new relation is proposed to calculate reduced variance (σ_r^2) as a function of the dispersion coefficient, the pore-water velocity, the column length, and the Freundlich exponent.

Keywords: Breakthrough curves, Finite volume method, Hybrid algorithm, Physical non-equilibrium, Non-linear isotherm.

ملخص

في هذا العمل استعملنا نموذج عدم التوازن الفيزيائي للتعبير عن انتقال المذابات عبر وسط مسامي. باستعمال طريقة الحجم المنتهية قمنا بإيجاد حل رقمي لمعادلة عدم التوازن الفيزيائي وهذا بالاعتماد على خوارزمية توماس. البرنامج كان قد كتب بلغة البرمجة ماتلاب. هذا البرنامج يسمح بحل معادلة النقل و التشتت في كلتا الحالتين لعملية الامتزاز ذات الحرارة الثابتة واللاخطية المقدمه بنموذج فروندليتس ولونغمير. بالنسبة لعناصر الانتقال (كمية الماء الثابتة، معامل انتقال المادة و معامل التشتت) فقد تم تقييمها باستخدام خوارزميات مختلفة مثل خوارزمية ليفنبرغ ماركوارت (LM)، الخوارزمية الجينية (GA)، خوارزمية التلدين المحاكاة (SA). للتغلب على القيود المفروضة على نماذج التحسين الحتمية والتي تكون غير مستقرة ومتباينة حول الحد الأدنى المحلي، تسمح الخوارزمية الهجينة (LM + GA + SA) بتقدير عناصر نقل المذاب. تظهر النتائج أن الخوارزمية الهجينة (LM + GA + SA) أكثر دقة من غيرها (LM ، SA ، GA). بشكل عام ، تبين أن نموذج عدم التوازن الفيزيائي المقترن بعملية الامتزاز ذات الحرارة الثابتة اللاخطية (فروندليتس أو لونغمير) دقيق وموثوق في وصف نقل المواد المذابة في حالة التركيزات الأولية المنخفضة ، من ناحية أخرى ، نموذج التدفق - التشتت المقترن بعملية الامتزاز ذات الحرارة الثابتة اللاخطية (فروندليتس أو لونغمير) هو أكثر ملائمة لمحاكاة البيانات التجريبية في حالة التركيزات الأولية المرتفعة. تميل عناصر نقل المذاب لنموذج عدم التوازن الفيزيائي إلى التغيير مع التغيير في التركيز الأولي ومعدل التدفق. تم اقتراح علاقة جديدة لحساب التباين المنخفض (σ^2) بدلالة معامل التشتت وسرعة الماء وطول العمود وشدة الامتزاز.

الكلمات المفتاحية:

الخوارزمية الهجينة، طريقة الحجم المنتهية، عدم التوازن الفيزيائي، منحنيات الاحتراق، نموذج فروندليتس ولونغمير.

TABLE DES MATIERES

NOMENCLATURE	i
LISTE DES FIGURES	v
LISTE DES TABLEAUX	vi
LISTE DES PUBLICATIONS	vii
1. Publications.....	vii
2. Communications	vii
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
1. Introduction.....	4
2. Problématique	4
3. Modèles d'interactions hors équilibre.....	4
3.1. Modèles de non-équilibre physique.....	4
3.2. Modèles de non-équilibre chimique	7
3.3. Modèles de non-équilibre mixte.....	8
4. Méthodes de résolution	9
4.1. Méthodes de résolution analytique	9
4.2. Méthodes de résolution numérique.....	10
4.2.1. Approche Eulérienne.....	10
4.2.2. Approche Lagrangienne	11
4.2.3. Approche mixte Eulérienne-Lagrangienne	11
4.3. Méthodes de résolution stochastique.....	12
4.3.1. Monte Carlo.....	12
4.3.2. Simulation conditionnelle	14
4.3.3. Marche aléatoire en temps continu (Continuous-Time Random Walk)	16
5. Revue des codes de calcul disponibles	16
5.1. Codes systémiques.....	17
5.2. Codes mécanistes.....	18

6. Conclusion.....	19
CHAPITRE II: MODELISATION DU TRANSPORT DES CONTAMINANTS	
Introduction.....	20
PARTIE 1: INTRODUCTION A LA MODELISATION	
1. Introduction.....	21
2. Objectifs de la modélisation.....	21
3. De la modélisation à la simulation numérique.....	21
4. Classification et propriétés des schémas numériques	22
4.1. Discrétisation spatiale.....	22
4.2. Discrétisation temporelle.....	24
5. Méthode de résolution.....	25
PARTIE 2: MODELISATION NUMERIQUE	
1. Introduction.....	27
2. Modèle du Non-Equilibre Physique.....	27
3. Résolution numérique de l'équation du transport en milieu homogène	31
3.1. Forme adimensionnelle.....	31
3.2. Discrétisation du domaine	32
3.3. Discrétisation de l'équation différentielle	34
3.4. Discrétisation des conditions aux limites	37
3.5. Calcul du pas de temps	37
4. Estimation des paramètres du transport	38
4.1. Vitesse et coefficient de dispersion dans la phase mobile.....	38
4.2. Teneur en eau immobile	38
4.3. Coefficient du transfert de masse	39
4.4. Etude de sensibilité des paramètres	41
5. Calcul des moments statistiques	41
6. Calcul du coefficient de détermination (R^2) et RMSE.....	42
7. Description de l'organigramme	43

8. Conclusion.....	44
CHAPITRE III: METHODES D'OPTIMISATION	
1. Introduction.....	45
2. Problèmes d'optimisation.....	45
3. Eléments d'optimisation.....	46
4. Caractéristiques.....	47
4.1. Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation.....	47
4.2. Opérateurs de recherche fondamentaux.....	48
5. Classification des méthodes d'optimisation.....	48
5.1. Méthodes déterministes.....	50
5.1.1. Méthodes de recherche utilisant les dérivées.....	50
5.1.2. Méthodes indirectes basées sur les dérivés.....	50
5.1.3. Méthodes directes basées sur les dérivées du critère.....	50
5.1.4. Méthodes de recherche directe.....	52
5.2. Méthodes stochastiques.....	52
5.2.1. Méthodes de recherche stochastique dirigée.....	53
5.2.2. Méthodes inspirées sur des comportements biologiques.....	53
5.2.3. Méthodes du type clustering.....	53
5.2.4. Méthodes inspirées des principes physiques.....	54
5.3. Méthodes heuristiques.....	54
5.4. Méthodes hybrides.....	55
6. Méthodologie de travail.....	55
6.1. Algorithme de Levenberg-Marquardt (LM).....	55
6.2. Algorithmes Génétiques (GA).....	57
6.2.1. Principe.....	58
6.2.2. Opérateur des algorithmes génétiques.....	58
6.3. Recuit simulé (Simulated Annealing, SA).....	60

7. Application des méthodes d'optimisation.....	64
8. Conclusion.....	66
CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSION	
1. Introduction.....	67
2. Validation des modèles numériques	67
2. 1. Transport d'un traceur inerte.....	68
2. 2. Transport d'un traceur réactif.....	71
2. 2. 1. Isotherme d'adsorption linéaire	71
2. 2. 2. Isotherme d'adsorption non linéaire de Freundlich	75
2. 2. 3. Isotherme d'adsorption non linéaire de Langmuir.....	84
3. Comparaison entre les différents algorithmes.....	88
3.1 Comparaison basée sur la performance de prédiction.....	88
3.2 Temps d'exécution	89
3.3 Nombre d'itérations pour atteindre l'optimum.....	90
4. Prédiction des paramètres des isothermes d'adsorption.....	93
5. Conclusion.....	94
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	95
RÉFÉRENCES.....	97

NOMENCLATURE

Symboles latins

A	Aire de la section perpendiculaire à l'écoulement	(m ²)
C _m	Concentration du soluté dans la phase mobile de l'eau	(mol/l)
C _{im}	Concentration du soluté dans la phase immobile de l'eau	(mol/l)
Cr	Nombre de courant	
C _t	Concentration totale du soluté	(mol/l)
C ₀	Concentration initiale du soluté	(mol/l)
D	Diamètre de la colonne	(m)
D _L	Coefficient de dispersion longitudinal de l'eau	(m ² /s)
D _m	Coefficient de dispersion dans la phase mobile de l'eau	(m ² /s)
d _p	Diamètre moyen des grains	(m)
D _s	Coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau libre	(m ² /s)
e _i	Erreur résiduelle = C _{exp} - C _{théo}	(%)
J	Flux du soluté	(g/m ² s)
k _e	Résistance externe du transfert de masse	
K _m , K _{im}	Coefficients de distribution entre les concentrations en phase solide et liquide mobile et immobile respectivement	(l/kg)
K _{Fm} , K _{Fim}	Constantes de Freundlich en phase mobile et immobile respectivement	(mol/g)/(mol/l) ⁿ
K _{Lm} , K _{Lim}	Constantes de Langmuir en phase mobile et immobile respectivement	(l/mol)
L	Longueur de la colonne	(m)
M	Masse totale du soluté	(g)
M _m ; M _{im}	Sommes des solutés adsorbés de l'eau mobile et immobile respectivement	(g)
n, m	Intensités d'adsorption pour la phase mobile et immobile respectivement	
N _m ; N _{im}	Sommes des solutés actuels de l'eau mobile et immobile respectivement	(g)
Pe	Nombre de pecelet = $\frac{u_m \cdot d_p}{D_m}$	
Q	Débit d'écoulement	(ml/min)

R	Facteur de retard	
Re	Nombre de Reynolds = $\frac{\rho U_m d_p}{\mu_f}$	
R ²	Coefficient de détermination	
Sc	Nombre de Schmidt = $\frac{\mu_f}{\rho D_s}$	
Sh	Nombre de Sherwood = $\frac{k_e \delta}{D_s}$	
S _m ; S _{im}	Concentrations adsorbées de l'eau mobile et immobile respectivement	(mol/g)
S _{max}	Quantité maximale adsorbable	(mol/g)
S _p	Aire d'une particule de sol	(m ²)
t	Temps	(min)
U	Vitesse de l'eau à travers les pores	(m/s)
U _m	Vitesse de l'eau dans la phase mobile	(m/s)
V _p	Volume d'une particule de sol	(m ³)
V _s	Volume de solide	(m ³)
V _t	Volume total apparent du milieu poreux	(m ³)
V _v	Volume de vide	(m ³)
W _m ; W _{im}	Volume de l'eau lié à la phase mobile et immobile respectivement	(m ³)
X	Direction	(m)
Symboles grecques		
α	Coefficient du transfert de masse	(s ⁻¹)
α_L	Dispersivité longitudinale du milieu	(m)
δ	Epaisseur du film mince entourant la particule	(m)
Θ	Teneur en eau volumique	(cm ³ /cm ³)
Θ_m ; Θ_{im}	Teneurs en eau mobile et immobile respectivement	(cm ³ /cm ³)
μ_1	Moment d'ordre un de la DTS ou DTR	(s)
μ_f	Viscosité dynamique du fluide	(Pa.s)
ν	Viscosité cinématique de l'eau	(m ² /s)
ρ	Masse volumique	(g/l)
σ_r^2	Variance temporelle réduite du soluté	

Exposants

* Valeur adimensionnelle

Indices

e, w Les positions des faces séparant le volume fini typique de ses voisins, à l'est, à l'ouest respectivement

E, W Les centres des volumes finis voisins à l'est, à l'ouest respectivement

m Mobile

im Immobile

p Centre d'un volume fini

s Solide

Abréviations

ADE Equation d'Advection-Dispersion

CFL Courant-Friedrich-Lewy

CNE Non Equilibre chimique

DTR Distribution des Temps de Rétention

DTS Distribution des Temps de Séjour

EADF Equation Advection-Dispersion Fickienne

EDP Equations aux Dérivées Partielles

GA Algorithme Génétique

HAP Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HMN Hypta-Méthyl-Nonane

LM Levenberg-Marquardt

MIM Modèle Mobile-Immobile

PCNE Non Equilibre physique et chimique

PNE Non Equilibre Physique

RMSE Root-Mean-Square Error

SA Recuit Simulé

TDMA	Tri-Diagonale Matrice
VC	Volume de Contrôle
VER	Volume Elémentaire Représentatif

LISTE DES FIGURES

Figure I- 1: Processus contribuant au transport de soluté dans les agrégats de sol.	5
Figure I- 2: Effet de la fraction d'eau immobile sur la courbe de percée	5
Figure I- 3: Représentation d'un milieu poreux selon l'approche systémique: (a): réacteur piston avec dispersion axiale; (b): cascade de J mélangeurs	10
Figure II-1 : Organigramme du calcul numérique.	22
Figure II-2 : Organigramme de classification des méthodes numériques (Maher, 2005).	22
Figure II-3 : Volume de contrôle.	23
Figure II- 4: Schéma des différents types de concentration dans le cas du modèle PNE non linéaire de type Freundlich.	31
Figure II-5: Organigramme de la résolution numérique d'une équation différentielle.	32
Figure II-6: Discrétisation du domaine suivant x (Patanker, 1980).	33
Figure II-7: Discrétisation du domaine selon le temps t.	33
Figure II-8: Fraction d'eau immobile dans la théorie du film mince.	39
Figure II- 9 : Calcul le moment d'ordre 1 et la variance réduite.	42
Figure II- 10: Organigramme du modèle.	43
Figure III- 1: Eléments indispensables d'optimisation (Bouri, 2007).	46
Figure III- 2 : Étapes de résolution d'un problème d'optimisation.	47
Figure III- 3: Classement des méthodes numériques appliquées aux problèmes d'optimisation (Merzougui, 2013).	49
Figure III- 4: Organigramme générale de l'algorithme génétique (Hassiene, 2007). ...	60
Figure III- 5: Organigramme de la méthode recuit simulé.	63
Figure IV- 1: Le montage expérimental (Semra, 2003).	68
Figure IV- 2: Courbes de percée optimisées du traceur inerte.	69
Figure IV- 3: Ajustement de la concentration mesurée et calculée par les modèles PNE et ADE pour un traceur inerte.	70
Figure IV- 4: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE et ADE pour un traceur inerte.	71
Figure IV- 5: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).	72
Figure IV- 6: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).	74
Figure IV- 7: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).	75
Figure IV- 8: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: n=1.06).	77
Figure IV- 9: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: n=0.75).	79

Figure IV- 10: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$, $n=0.75$).	80
Figure IV- 11: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$, $n=0.75$).	81
Figure IV- 12: Courbes de percée simulées à $C_0=40\%S_w$ (cas du sable Gue avec 0.33 HMN): (a) effet de l'intensité d'adsorption (n) et (b) effet de la constante de Freundlich.	82
Figure IV- 13: Courbes de percée simulées à $C_0=40\%S_w$ (cas du sable des Pays-Bas): (a) effet de l'intensité d'adsorption (n) et (b) effet de la constante de Freundlich.	82
Figure IV- 14: Tracés de variance réduite en fonction de l'intensité d'adsorption pour le transport du naphthalène à travers: (a) le sable Gue avec 0.33 HMN, (b) le sable des Pays-Bas.	84
Figure IV- 15: Points expérimentaux et les courbes de percée calculées à l'aide des modèles ADE, PNE et IMPACT (cas de l'isotherme de type Langmuir).	86
Figure IV- 16: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme de type Langmuir).	86
Figure IV- 17: Tracés résiduels des concentrations calculées par PNE et ADE (cas de l'isotherme de type Langmuir).	87
Figure IV- 18: Courbes de percée simulées à $C_0 = 80\% S_w$ (cas de l'isotherme de type Langmuir): (a) effet de K_L et (b) effet de S_{max}	87
Figure IV- 19: Comparaison des valeurs de RMSE pour les différents algorithmes dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).	89
Figure IV- 20: Comparaison des valeurs de RMSE pour les différents algorithmes dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).	89
Figure IV- 21: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).	90
Figure IV- 22: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).	90
Figure IV- 23: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).	91
Figure IV- 24: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).	91

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II- 1: Facteur de retard pour les deux modèles PNE et ADE.....	30
Tableau IV-1: Caractéristiques de la colonne et de la composition des milieux poreux (Semra, 2003).	68
Tableau IV-2: Optimisation des paramètres du transport des solutés dans le cas du traceur inerte pour différents débits.	69
Tableau IV-3: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE linéaire et ADE linéaire.....	73
Tableau IV-4: Caractéristiques de la colonne et de la composition des milieux poreux (sable de Gue et sable des Pays Bas) utilisés (Appert-Collin, 1999).	76
Tableau IV-5: Données utilisées pour la simulation (Appert-Collin, 1999).	76
Tableau IV-6: Paramètres estimés.....	77
Tableau IV- 7: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$).	78
Tableau IV- 8: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=0.75$).	80
Tableau IV- 9: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas du sable Gue avec 0.33 HMN).....	82
Tableau IV- 10: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas du sable des Pays-Bas).	83
Tableau IV- 11: Caractéristiques de la colonne et composition du milieu poreux utilisé par Dridi-Dhaouadi (1997).....	84
Tableau IV- 12: Données utilisées pour la simulation des courbes de percée (Dridi-Dhaouadi, 1997).	84
Tableau IV- 13: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Langmuir).	85
Tableau IV- 14: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas de l'isotherme de type Langmuir).....	87
Tableau IV- 15: Paramètres de GA et SA.	88
Tableau IV- 16: Comparaison entre les différentes méthodes d'optimisation.	92
Tableau IV- 17: Données expérimentales (cas d'une isotherme linéaire).	93
Tableau IV- 18: Données expérimentales (cas d'une isotherme de type Freundlich).	93
Tableau IV- 19: Données utilisées pour la simulation des courbes de percée.	93
Tableau IV- 20: Optimisation de paramètres d'adsorption dans le cas d'ADE linéaire.	94
Tableau IV- 21: Optimisation de paramètres d'adsorption dans le cas d'ADE non linéaire. ...	94

LISTE DES PUBLICATIONS

Cette thèse est basée sur les travaux publiés suivants:

1. Publications

[1] Bouredji, H., Bendjaballah-Lalaoui, N., Rennane, S., Merzougui, A., Predicting solute transport parameters in saturated porous media using hybrid algorithm, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, February 2020. DOI: 10.30492/IJCCE.2020.38103

[2] Bouredji, H., Bendjaballah-Lalaoui, N., Merzougui, A., Rennane, S., Modeling solute transport in saturated soil column: Coupling physical non-equilibrium model and nonlinear Freundlich isotherm, *Journal of Porous Media*, February 2021. DOI: 10.1615/JPorMedia.2021033301

2. Communications

[1] Bouredji, H., Bendjaballah-Lalaoui, N., Rennane, S., Dispersion coefficient optimization of solute transport in saturated porous media, *7^{ème} Séminaire National sur les Matériaux, Procédés et Environnement, SNMPE 2018*, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, 04 & 05 Décembre 2018.

[2] Bouredji, H., Merzougui, A., Rennane, S., Bendjaballah-Lalaoui, N., Modeling of water transport in soil column, *8^{èmes} Journées de Chimie, JCH8*, Ecole Militaire Polytechnique (EMP) Chahid Abderrahmane Taleb Bordj El Bahri, Alger, 26 & 27 mars 2019.

[3] Bouredji, H., Bendjaballah-Lalaoui, N., Merzougui, A., Rennane, S., and Ragui, K., Numerical study of water transport in saturated porous media: Comparison between ADE and PNE models, *The International Conference on Materials & Energy, ICOMÉ'19*, Hammamet, Tunisia, 23-26 April, 2019.

[4] Bouredji, H., Bendjaballah-Lalaoui, N., Rennane, S., Modeling of naphthalene transport through a saturated homogeneous soil column, *The International Conference on Sustainable Water Treatment Technologies and Environment, SUST_WATER 2019*, Tipaza, Algeria, 14-16 October, 2019.

[5] Bouredji, H., Rennane, S., Merzougui, A., Bendjaballah-Lalaoui, N., Optimization of dispersion coefficient using the genetic algorithm, *The 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development ISMSD2019*, Boumerdes, Algeria, 12-14 November, 2019.

[6] Bouredji, H., Rennane, S., Bendjaballah-Lalaoui, N., Merzougui, A., Modeling of contaminant transport with kinetic langmuir sorption, *The 4th International Symposium on Materials and Sustainable Development ISMSD2019*, Boumerdes, Algeria, 12-14 November, 2019.

[7] Bouredji, H., Merzougui, A., Rennane, S., Bendjaballah-Lalaoui, N., Predicting adsorption isotherms parameters of solute transport in porous media using inverse method, *The 5th International Conference on Advances in Mechanical Engineering ICAME2019*, Istanbul, Turkey, 17-19 December, 2019.

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La modélisation du transport des solutés est importante pour évaluer et remédier à la contamination des sols et des aquifères. Un grand nombre de situations naturelles dans lesquelles les processus de transferts de solutés en milieux poreux entrent en jeu tels que:

- l'hydrologie, pour la gestion de l'exploitation des aquifères, ainsi que pour la prédiction des écoulements et du transport des polluants,
- l'agronomie pour les transferts d'eau, de nutriments et d'engrais dans la zone racinaire, mais aussi pour le transfert de pesticides et de nitrates dans les sols,
- le génie des procédés, pour la conception de (bio) réacteurs,
- le génie pétrolier, pour l'amélioration de l'exploitation des réservoirs,
- le génie environnemental, pour le stockage des déchets, que ce soit en surface ou en profondeur.

Le modèle de dispersion par convection (ADE) est souvent utilisé pour décrire le transport des solutés dans les sols en conditions saturées et non saturées (Bear, 1972). Ce modèle n'est cependant valable que lorsque le transport d'un soluté se produit dans des sols homogènes (à l'échelle du laboratoire) (Huang et al., 2005). Le modèle physique de non-équilibre (PNE) (appelé modèle mobile-immobile (MIM) ou modèle à deux régions) peut être utilisé pour décrire le transport du soluté dans une variété de milieux poreux (homogènes et hétérogènes) (Bond et Wierenga, 1990; Pang et al., 2002). Ce modèle suppose que: (i) l'espace de pores peut être partitionné en une région mobile et immobile, (ii) le transport dans la région mobile est décrit par le modèle ADE tandis que les échanges de solutés entre les deux régions se produisent par diffusion du premier ordre (Coats et Smith, 1964; Van Genuchten et Wierenga, 1976).

Il a été montré par plusieurs auteurs (Kay et Elrick, 1967; Bailey et al., 1968; Davidson et Chang, 1972) que, pour de nombreux produits chimiques organiques, la relation, à l'équilibre, entre la concentration adsorbée et la concentration en solution peut être décrite par l'isotherme Freundlich.

Malheureusement, aucune solution analytique exacte n'est disponible lorsque l'isotherme d'adsorption est non linéaire. Des solutions approximatives peuvent encore être dérivées pour certains cas particuliers d'échange favorable ($n < 1$) et d'échange

défavorable ($n > 1$), où n est l'exposant de Freundlich. Cependant, il faut recourir à des techniques numériques pour obtenir des résultats précis (Van Genuchten et Wierenga, 1974; Gupta et Greenkorn, 1976).

Une solution numérique a été proposée par Van Genuchten et Cleary (1979) en utilisant une approche aux différences finies, et a été programmée dans le langage du programme de modélisation des systèmes continus (CSMP) IBM S/360. Dans l'approche CSMP, les dérivées spatiales sont approximées avec des différences finies appropriées, tandis que l'intégration dans le temps est réalisée à l'aide d'un algorithme de type prédicteur-correcteur de Runge-Kutta.

Le code CXTFIT (version 2.1) est un programme bien connu utilisé pour estimer les paramètres de transport de soluté à partir de courbes de percée. Le programme peut être utilisé pour estimer des paramètres dans plusieurs modèles de transport en ajustant des données de mesure et également pour prédire les distributions de solutés en fonction du temps et / ou de l'espace. Un grand nombre de cas ont été étudiés en utilisant le code CXTFIT. Cependant, à notre connaissance, la non-linéarité liée au processus d'adsorption n'a pas été intégrée dans le code CXTFIT 2.1 (Toride et al., 1995).

L'efficacité des modèles ADE et PNE dans la simulation du transport de soluté dans une variété de sols saturés et insaturés a été évaluée et confirmée par Padilla et al. (1999); Shahmohammadi Kalalagh et Taran (2018). Malgré les nombreuses études, l'efficacité de la combinaison de ces modèles avec l'isotherme non linéaire (Freundlich ou Langmuir) dans les sols saturés n'a pas été étudiée auparavant. Par conséquent, l'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'efficacité des modèles ADE et PNE couplés à l'isotherme non linéaire (Freundlich ou Langmuir) pour simuler le transport des solutés à travers un milieu poreux naturel.

Le présent manuscrit, entamé par cette introduction générale qui donne une idée sur l'importance et l'intérêt du thème abordé, est subdivisé en quatre chapitres:

Dans le premier chapitre, une revue bibliographique sur les différents modèles d'interactions hors équilibre pour modéliser le transport des solutés et les stratégies numériques de résolutions, est présentée.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit présente l'approche numérique que nous avons développée pour étudier le transport de soluté soumis à une sorption non linéaire pour les deux régions mobile et immobile dans les milieux poreux homogènes. Il est subdivisé en deux parties: La première illustre les éléments de base

pour la modélisation numérique qui représente le cœur de notre travail ainsi que la méthode des volumes finis, utilisée dans la deuxième partie du chapitre pour la discrétisation permettant la résolution de l'équation de transport, adoptée par notre code de calcul. Rappelons que ce code a été élaboré pour la première fois par Kaabeche (2012) de l'université de Constantine dans le cas d'une modélisation du transport de soluté linéairement interactif.

Le troisième chapitre présente les différentes méthodes d'optimisation utilisées pour évaluer les paramètres du transport des solutés.

Le quatrième chapitre expose tout d'abord l'ensemble des résultats numériques obtenus par la résolution numérique de l'équation de transport d'un traceur inerte et d'un soluté linéairement et non-linéairement interactif. Ensuite, une comparaison entre les méthodes d'optimisation est réalisée pour la prédiction des paramètres du transport des solutés. Enfin, le code de calcul élaboré est appliqué pour la prédiction des paramètres des isothermes d'adsorption.

CHAPITRE I

Revue bibliographique

1. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons les différents modèles utilisés pour la modélisation du transport des solutés dans un milieu poreux, les différentes méthodes de solution et les codes de calcul disponibles pour la simulation du transport des contaminants. L'objectif est aussi de définir le cadre dans lequel sont appliquées les équations aux dérivées partielles (EDP) que nous allons traiter dans la suite du travail. Ces équations se réfèrent d'une part à l'hydrodynamique d'une nappe d'eau souterraine et d'autre part au transport de masse en milieu poreux saturé.

2. Problématique

Lors de son déplacement, l'eau peut entraîner des éléments sous forme dissoute. Par différents processus: advection, dispersion. Pendant le transport des solutés, le modèle à deux régions d'eau est généralement utilisé pour expliquer le non équilibre physique (PNE). Dans ce cas, le pore est divisé en deux régions, une région «mobile» et une autre «immobile». La présence de cette deuxième région modifie l'écoulement mais également la distribution des solutés, réactifs ou inertes, dans le sol. L'adsorption des solutés au niveau du sol suit généralement la loi de Freundlich et la loi de Langmuir.

La problématique principale de ce travail est l'impact du couplage du modèle PNE et les différentes isothermes d'adsorption non linéaire.

3. Modèles d'interactions hors équilibre

3.1. Modèles de non-équilibre physique

Pour certains milieux poreux et sous certaines conditions, il est possible de distinguer des régions du volume poral où l'écoulement est plus ou moins lent (Ma et Selim, 1995), voir complètement nul (Van Genuchten et Wierenga, 1976). Ainsi, dans des milieux à texture fine, la désaturation entraîne l'apparition de zones d'eaux stagnantes (Gaudet et al., 1977).

Au contraire, dans des milieux contenant des agrégats, c'est lorsque le milieu arrive à saturation qu'apparaît la régionalisation de l'écoulement (Fesch et al., 1998a). En effet, dans ces milieux, la désaturation entraîne une déconnexion des pores les plus larges, qui n'interfèrent donc plus dans l'écoulement (Seyfried et Rao, 1987). Il en est de même pour les

milieux présentant une porosité bi-modale où la structure même du milieu fait, qu'à saturation, une faible part du volume poral gère la majorité du flux, alors que lorsque les pores se drainent, le flux est géré par le reste des pores de manière plus homogène (Zurmühl et Durner, 1996).

La présence des agrégats qui piègent l'eau dans leur microporosité, modifie l'écoulement mais également la distribution des solutés réactifs ou inertes dans le sol. L'eau du sol se partage alors entre zones convectives et zones stagnantes. Divers travaux, notamment ceux de Bond et Wierenga (1990) ont mis en évidence l'existence d'une telle fraction d'eau immobile, même en régime hydrique permanent. Des transferts diffusifs s'opèrent entre fractions mobiles et immobiles (Figure I-1). Ces phénomènes vont influencer sur le transfert des contaminants si le temps caractéristique de transfert diffusif est grand devant le temps caractéristique de la convection.

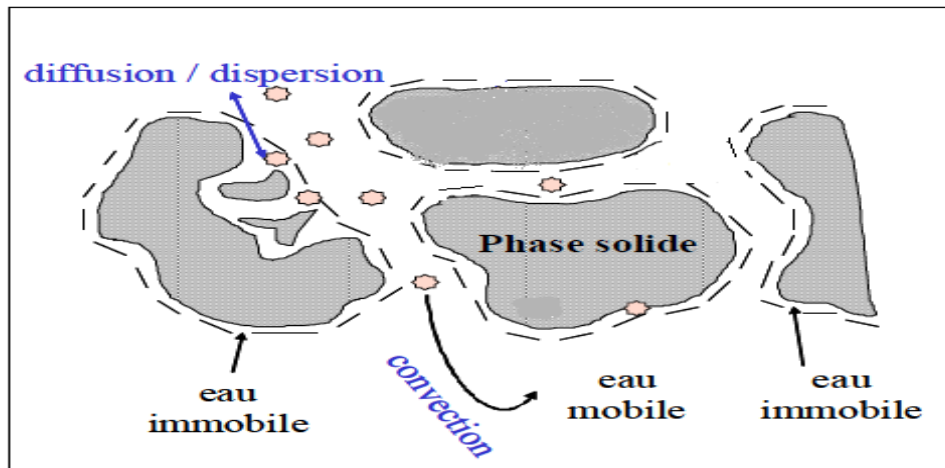


Figure I- 1: Processus contribuant au transport de soluté dans les agrégats de sol.

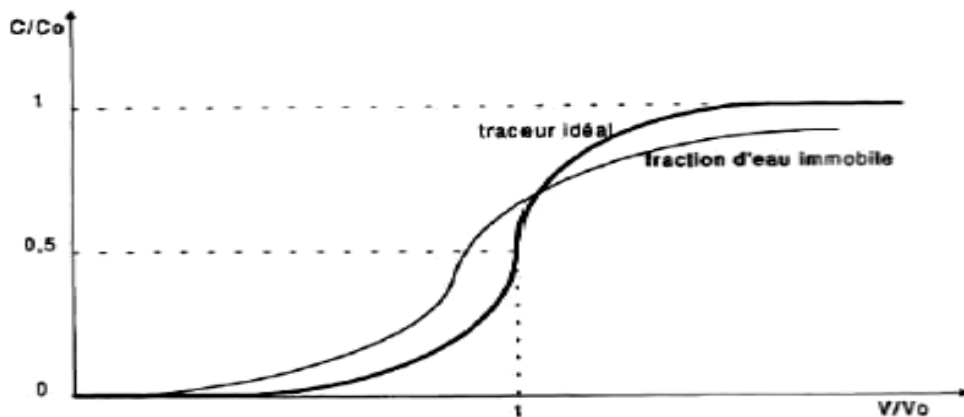


Figure I- 2: Effet de la fraction d'eau immobile sur la courbe de percée

(Pomerleau, 1997)

Les courbes de restitution des solutés présentent alors des sorties prématurées dues à l'écoulement convectif et des effets de traînée dus à la lente restitution du soluté par les zones stagnantes (Figure I-2). L'eau stagnante doit donc être distinguée de l'eau convective dans une modélisation réaliste.

La matrice du sol est recouverte d'un film d'eau immobile. Le contaminant devra d'abord traverser ce film par diffusion pour se fixer sur la matrice. Cette étape est appelée transfert externe (Sardin et al., 1991, Sigg et al., 1994). Par ailleurs, si la matrice est constituée d'agrégats, les contaminants peuvent migrer par diffusion dans leur microporosité interne avant de s'y fixer par adsorption. Cette étape est appelée transfert interne.

Les modèles de non-équilibres physiques attribuent alors la source de non-équilibre à ces transferts diffusifs qui contrôlent le taux de rétention. Comme le font remarquer Weber (Weber et al., 1991), il s'agit ensuite de caractériser les résistances au transfert qui font intervenir les distances de diffusion, comme l'épaisseur du film d'eau immobile dans le cas du transfert externe. Ces aspects ont été abordés en détail par Sardin (1991) ou encore par Weber et al. (1991) qui assimilent l'agrégat à un système dynamique et caractérisent sa fonction de transfert.

Le transfert du soluté dans la fraction d'eau mobile est décrit par une équation de convection dispersion. Le transfert de masse entre les zones d'eau mobile et stagnante suit une cinétique du premier ordre, la dispersion est nulle dans la fraction d'eau immobile.

Les modèles à deux régions d'eau présentent plusieurs limitations, ils supposent que ces fractions sont constantes. En réalité, la fraction d'eau immobile augmente avec le flux dans les sols à agrégats. Par ailleurs, le coefficient de transfert de masse α , est parfois supposé constant, c'est une fonction croissante de la vitesse de pore U_m (Nkédi-Kizza et al., 1983; Coats et Smith, 1964; Brusseau, 1991a). De plus, la plupart des modèles supposent une concentration uniforme dans les agrégats, ce qui n'est pas le cas, par exemple, lorsque le volume interne des agrégats est du même ordre de grandeur que les pores du milieu (Weber et al., 1991).

L'utilisation du modèle à deux régions d'eau (MIM) se justifie lorsque la courbe de percée du soluté présente une forte asymétrie (front montant raide et front descendant trainant). Dans ce cas, la description des résultats est incompatible avec l'emploi du modèle de convection–dispersion non-régionalisé. Toutefois la dualité zone mobile-zone stagnante dans la plupart des cas est assez éloignée de la réalité et le sens physique que l'on veut

attribuer aux paramètres du modèle MIM est parfois discuté (Brusseau et al., 1991b; Comegna et al., 2001).

3.2. Modèles de non-équilibre chimique

L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local qui consiste à considérer que les réactions chimiques auxquelles participe le soluté sont instantanées, par rapport aux échelles de temps caractéristiques de la convection et de la dispersion, n'est en effet pas toujours vérifiée.

La question de la limite de validation de cette hypothèse a été discutée par différents auteurs, dont Valocchi (1985), qui ont introduit le nombre de Damkôhler (Da). Celui-ci permet de comparer le temps résultant de l'hydrodynamique à celui caractéristique de la sorption et se définit, dans le cas d'un sol homogène et en régime permanent unidimensionnel, selon la relation (Brusseau et al., 1991a):

$$Da = \frac{LR\alpha_s}{U} \quad (I-1)$$

L est la longueur caractéristique du transport par convection (m), R est le facteur de retard, U est la vitesse de pore (m/s) et α_s un coefficient de transfert (s^{-1}) dont l'inverse correspond au temps caractéristique de la réaction (s). Un nombre de Damkôhler supérieur à 10 assure la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique (Brusseau et al., 1991a). En pratique, la présence de limitations de transfert diffusionnel peut également être mise en évidence à l'aide d'expériences en colonne à écoulement interrompu ou «stop and flow technique» (Wehrer et Totsche, 2003; Benhabib, 2005).

Des limitations de cinétique d'origine chimique ont été observées dans de nombreux travaux. La sorption et la désorption des composés organiques hydrophobes peuvent, par exemple, être limitées par une diffusion lente (Wu et Gschwend, 1986; Pignatello et Xing, 1996; Luthy et al., 1997). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pouvant être très long de plusieurs mois à plusieurs années (Rügner et al., 1999).

Si les processus d'adsorption physiques sont généralement rapides (au maximum quelques secondes), la formation de liaisons chimiques peut nécessiter des énergies d'activation plus importantes (Weber et al., 1991). La réaction d'adsorption en sphère interne peut alors être plus lente. Si l'on suppose que l'adsorption est ainsi limitée cinétiquement, le taux d'adsorption $\left(\frac{\partial S}{\partial t}\right)$ peut alors être modélisé de différentes manières.

Le modèle le plus courant consiste à introduire une cinétique basée sur un seul site d'adsorption (Marcos, 2001):

$$\frac{\partial S_i}{\partial t} = \alpha (K_d C_i - S_i) \quad (\text{I-2})$$

α est un coefficient de transfert de masse et K_d est coefficient de distribution de l'espèce i . L'équation (I-2) est en fait une approximation de la véritable vitesse d'adsorption. Ce modèle a été utilisé par Leitao et al. (1996) pour décrire le transport réactif de la sulphorhodamine B dans un aquifère sableux.

3.3. Modèles de non-équilibre mixte

On trouve également dans la littérature des modèles mixtes comme celui de Brusseau et al. (1989) et Brusseau (1991a) qui prennent en compte simultanément les limitations chimique et physique qui peuvent très bien coexister dans un sol. Ce modèle décrit de façon très satisfaisante les courbes expérimentales de restitution de pesticide (lindane) et d'herbicides (fluometuron et acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique (2,4,5-T)) issues d'expériences en colonne de milieux poreux avec agrégats. Dans le cas du 2,4,5-T, la comparaison avec le modèle de non-équilibre physique (Van Genuhten et Wierenga, 1976) montre un gain sensible de la qualité descriptive des données expérimentales (Brusseau, 1989). Ce même modèle, appliqué au transfert du strontium et des chlorures en milieu stratifié, donne des courbes très proches des courbes expérimentales (Brusseau, 1991a).

Selim et Ma (1998) ont employé deux emplacements du modèle CNE, le premier est l'équilibre de la sorption cinétique et le deuxième est le PNE pour décrire le transport des pesticides dans le sol. Les concentrations en soluté ou en pesticide étaient obtenues numériquement. En général, les solutions analytiques peuvent être obtenues seulement pour des problèmes linéaires de transport et pour des conditions simplifiées. Ceci limite leur application aux conditions bien définies comme ceux dans des expériences de laboratoire. De quelques manières, les méthodes analytiques sont également utilisées pour vérifier des méthodes numériques, élucidé le rôle des différents paramètres des modèles et approximativement mesuré le transport à l'échelle temporelle ou à l'échelle spatiale. Il devra également noter que des simulations numériques détaillées ne sont pas souvent justifiées en raison d'un manque dans les paramètres du modèle. Par conséquent, les résultats analytiques du modèle PCNE restent toujours valables. Neville et al. (2000) ont proposé une approche semi-analytique. Après application d'une transformée de Laplace aux équations du modèle PCNE, la concentration en soluté a été obtenue par inversion numérique. L'objectif essentiel

est de dériver les outils analytiques pour le modèle PCNE qui offre la flexibilité de mesurer indépendamment l'impact du processus de non-équilibre chimique et physique sur le transport du soluté.

4. Méthodes de résolution

Généralement, les différentes méthodes utilisées pour la solution de l'équation d'advection-dispersion, sont groupées en trois catégories: méthodes analytiques, numériques et stochastiques.

4.1. Méthodes de résolution analytique

La solution analytique de l'équation d'advection-dispersion du transport unidimensionnel en écoulement unidirectionnel dans le cas simple d'un milieu semi-illimité est donnée par Ogata et Banks (1961). Pour un transport tridimensionnel en écoulement unidirectionnel, Neville (1994) a proposé une solution analytique où le vecteur de vitesse est unidimensionnel suivant la direction x et seulement l'adsorption linéaire est considérée.

La solution analytique du modèle MIM pour un système semi-infini dans le domaine de Laplace est donnée par Toride et al. (1999).

Le génie chimique fournit la méthode de distribution des temps de séjour. Cette méthode consiste à diviser le milieu, de longueur L et de section A , en J éléments successifs appelés mélangeurs, de taille finie identique. Chaque mélangeur contient deux phases, l'une mobile et de composition uniforme, l'autre stationnaire, de composition uniforme ou non et échangeant du soluté avec la première selon un processus d'adsorption réversible. Le principe de l'approche discrète est basé sur la représentation d'un écoulement piston-dispersif par une série d'un nombre fini de mélangeurs parfaits. L'écart par rapport au comportement piston idéal, quantifié dans l'approche continue par l'introduction du coefficient de dispersion axiale, est représenté dans la méthode discrète par le nombre J (Figure I-3).

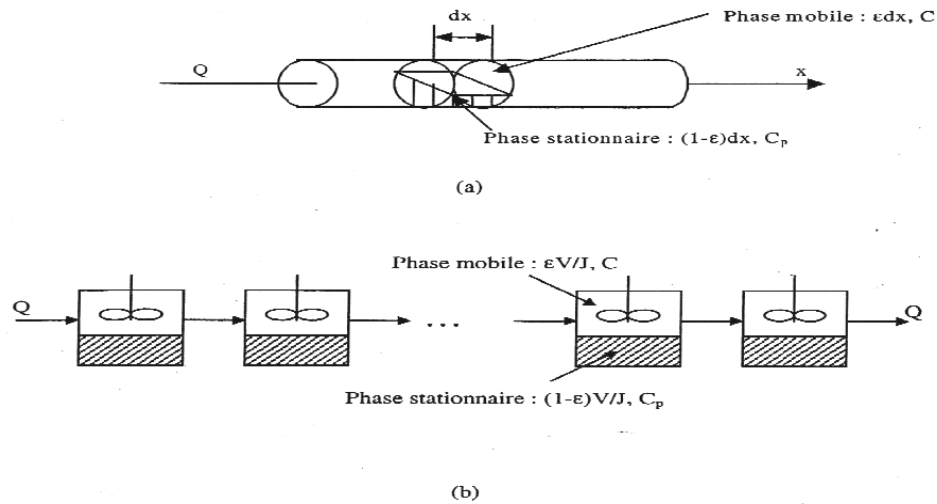


Figure I- 3: Représentation d'un milieu poreux selon l'approche systémique: (a): réacteur piston avec dispersion axiale; (b): cascade de J mélangeurs

4. 2. Méthodes de résolution numérique

La solution numérique de l'équation de transport a été un domaine très actif depuis de nombreuses années. La plupart des méthodes numériques pour résoudre l'EADF peuvent être classées comme des méthodes Euleriennes, Lagrangiennes ou mixte Eulerienne-Lagrangienne (Zheng et Bennett, 1995; Neuman et Jacobson, 1984; Sahimi, 1995).

4. 2. 1. Approche Eulérienne

Dans les méthodes Euleriennes, l'équation de transport est résolue en un point d'espace fixe (fixed spacial grid). Le système d'équations est résolu à l'aide d'un maillage fixe. Les trois principales méthodes numériques correspondantes sont les différences finies, les volumes finis et les éléments finis. Les méthodes Euleriennes s'appliquent bien aux simulations des écoulements et ont été parmi les premières utilisées dans la modélisation du transport, et ce couramment et à ce jour. Ces méthodes sont simples, expriment généralement la conservation de masse et sont faciles à programmer. Néanmoins, lorsque le transport par advection est le processus de transport dominant, comme c'est le cas dans la majorité des transports de soluté dans les eaux souterraines, ces méthodes entraînent une dispersion numérique excessive et/ou des oscillations. Ce genre d'erreur peut être limité en utilisant des espacements et des pas de temps fins. Cependant, les efforts de calculs sont importants.

4. 2. 2. Approche Lagrangienne

L'approche Lagrangienne s'intéresse au déplacement d'éléments de fluide ou de particules de fluide. La méthode de la marche aléatoire est l'exemple typique des méthodes Lagrangiennes. L'une des procédures de représentation de la marche aléatoire est la particule tracking. Elle consiste à suivre un nombre de particules pendant leurs déplacements dans le milieu, en associant à chaque particule une certaine masse de soluté. L'effet de la dispersion est introduit par l'ajout d'un déplacement aléatoire à la position de la particule après chaque mouvement convectif. A chaque étape, la particule fait un déplacement vers l'un des sites voisin. Le paramètre clé de cette approche est la longueur moyenne du saut effectué à chaque étape, ou encore le pas (Zheng et Bennett, 1995; Sahimi, 1995).

4. 2. 3. Approche mixte Eulérienne-Lagrangienne

L'advection est abordée par une approche lagrangienne alors que la dispersion est résolue par une approche eulérienne. La méthode des caractéristiques (MOC) est une méthode classique correspondant à cette approche. Le paragraphe suivant donne une idée de la multitude des approches utilisées dans la littérature pour résoudre l'équation d'advection-dispersion. Nous allons décrire d'avantage en détails, la méthode des volumes finis de l'approche Euleurienne, car nous nous en inspirerons dans notre travail. Ewing et Wang (2001) ont donné les résumés de quelques méthodes numériques pour les équations différentielles partielles du transport advectif-dispersif, incluant les équations différentielles partielles (PDE) paraboliques du premier ordre et les équations advection-diffusion non stationnaires. Ils ont donné un bref historique sur les méthodes numériques classiques et des développements récents sur les équations d'advection dispersion. Toutefois, les progrès de l'utilisation des méthodes numériques pour résoudre la FADE ont été faits par Lynch et al. (2003), Huang et al. (2006), Liu et al. (2004), Meerschaert et al. (2004).

On cite quelques méthodes récentes qui résolvent efficacement les équations aux dérivées partielles d'advection dispersion unidimensionnelle selon les deux approches Eulériennes et Lagrangienne, présentées ci-dessous (Ewing et Wang, 2001).

4. 2. 3. 1. Méthodes Eulérienne pour les équations différentielles d'advection-dispersion PDEs

- Méthodes des différences finies (FDMs):

Pour leur simplicité FDMs étaient les premières à être utilisées pour la résolution de l'advection-dispersion PDEs, où on cite quelques schémas: schéma implicite, schéma explicite, schéma Cranck Nicolson, schéma de LaxFrendrichs et Lax-Wendroff, schéma de Beam-Warming, et schéma de leapfrog.

- Méthodes des éléments finis (FEMs) Galerkin et Petrov-Galerkin.
- Méthodes des éléments finis à diffusion simple (The streamline diffusion finite element method (SDFEM)).
- Méthode de variation totale décroissante (Total variation diminishing methods (TVD)).
- Méthode de Galerkin discontinue (The discontinuous Galerkin method (DG)).

4. 2. 3. 2. Méthodes caractéristiques ou Lagrangiennes

- Méthode Eulérienne–Lagrangienne classique caractéristique.
- Méthode caractéristique modifiée (The modified method of characteristics (MMOC)).
- Méthode caractéristique modifiée avec advection ajusté (The modified method of characteristics with adjusted advection MMOCAA)).
- Méthode Eulérienne–Lagrangienne adjoint localisée (The Eulerian–Lagrangian localized adjoint method (ELLAM)).
- Méthode des éléments finis caractéristique mixte (The characteristic mixed Finite element method (CMFEM)).
- Méthodes caractéristiques pour fluide immiscible avec des techniques de splitting (Characteristic methods for immiscible fluid flows, operator splitting techniques).

4. 3. Méthodes de résolution stochastique

4. 3. 1. Monte Carlo

L'approche la plus intuitive pour traiter la variabilité spatiale au sens stochastique est la simulation de Monte Carlo. Bien qu'elle soit classée comme l'une des approches hétérogènes dans le sens où les valeurs des propriétés hydrauliques en chaque point de l'aquifère sont spécifiées, elle est, en principe, équivalente à l'approche des paramètres effectifs basée sur le concept stochastique. Ils dérivent tous deux la moyenne et la variance de la charge et / ou de la concentration, mais la simulation de Monte Carlo fournit des résultats numériques et nécessite moins d'hypothèses que l'approche des paramètres stochastiques efficaces. Le principe de la méthode est simple; il suppose que la distribution de probabilité

du paramètre (par exemple, la conductivité hydraulique) et sa fonction de covariance sont disponibles à partir des données de terrain mesurées. Cependant, la distribution de probabilité et la fonction de covariance ne fournissent pas d'informations sur la valeur du paramètre à un point particulier de l'espace. Afin d'obtenir la distribution spatiale des valeurs des paramètres, de nombreuses réalisations possibles de valeurs de conductivité hydraulique conformes à la distribution de probabilité supposée et à la fonction de covariance sont ensuite générées en utilisant un générateur de nombres pseudo-aléatoires avec des techniques spéciales (Gutjahr, 1989; Smith et Freeze, 1979; Mantoglou et Wilson, 1982). Chaque réalisation des valeurs des paramètres est ensuite entrée dans des équations de flux et de transport qui sont ensuite résolues par des méthodes numériques ou analytiques standard. Dans la plupart des cas, des méthodes numériques sont utilisées. Ainsi, une solution est obtenue pour chaque réalisation des paramètres d'entrée. S'il y a N réalisations de paramètres d'entrée utilisés, alors N réalisations de sortie sont obtenues à partir de la résolution des équations gouvernantes. Il est alors possible d'analyser la sortie pour chaque réalisation pour obtenir la valeur attendue, la variance, la covariance et la distribution de la sortie.

Cette méthode a été utilisée par de nombreux chercheurs pour étudier les effets de l'hétérogénéité sur l'écoulement et le transport des solutés dans les systèmes d'eaux souterraines. Par exemple, il a été appliqué par Clifton et al. (1985) pour analyser l'incertitude dans la prédiction des temps de parcours et des trajectoires des eaux souterraines. Smith et Schwartz (1980, 1981a, b) ont utilisé la simulation de Monte Carlo pour déterminer les incertitudes dans les prévisions de transport de solutés. Ababou et al. (1988) et Tompson et Gelhar (1990) ont réalisé des simulations Monte Carlo tridimensionnelles du transport d'écoulement et de soluté dans des formations géologiques hétérogènes.

Bien que la simulation de Monte Carlo ne se limite pas à de petites variances des paramètres d'entrée et des hypothèses stationnaires, il existe des difficultés liées à la méthode de simulation. Premièrement, un grand nombre de réalisations est nécessaire pour obtenir des statistiques significatives à partir de la sortie. Cela implique que le temps processeur de l'ordinateur est important. Deuxièmement, un bassin d'eau souterraine doit être discrétisé en plusieurs éléments ou blocs dans les simulations numériques. L'utilisation d'un solveur numérique direct (tel que l'élimination de Gauss) pour résoudre un si grand système d'équations dans des modèles numériques n'est généralement pas faisable en raison des limitations de stockage de mémoire des ordinateurs. Les techniques itératives peuvent réduire les problèmes de stockage en mémoire mais peuvent ne pas aboutir à la convergence des solutions vers les vraies pour des valeurs de paramètres d'entrée très variables. Dans des

situations d'écoulement saturé variable ou d'autres systèmes d'écoulement et de transport hautement non linéaires, l'équation dominante doit être résolue par des méthodes itératives, et on est souvent incapable d'obtenir une solution même pour des propriétés homogènes. Les difficultés pour obtenir des solutions d'écoulement et de transport dans de tels systèmes non linéaires avec des paramètres stochastiques sont énormes. En plus de ces graves difficultés, un inconvénient majeur de l'approche est qu'aucune relation claire entre les statistiques des paramètres d'entrée et les paramètres de sortie ne peut être facilement établie.

4. 3. 2. Simulation conditionnelle

De manière générale, les données hydrauliques pour un aquifère sont limitées. Pour utiliser au mieux les données, la simulation conditionnelle est plus appropriée que la simulation de Monte Carlo standard. La simulation conditionnelle est un type particulier de technique de simulation de Monte Carlo. Contrairement à la simulation Monte Carlo standard, elle impose des valeurs d'échantillonnage aux points d'échantillonnage. C'est-à-dire que dans chaque réalisation, les valeurs des paramètres sont maintenues constantes et égales aux valeurs mesurées aux emplacements d'observation. Ainsi, il n'y aura pas d'incertitude sur les valeurs des paramètres aux points de mesure, autre que les erreurs de mesure. Par conséquent, nous éliminons essentiellement de nombreuses réalisations possibles de la valeur du paramètre hydraulique qui ne concordent pas avec les données aux emplacements des échantillons. En conséquence, nous nous attendons à ce que la variance de la sortie de la simulation conditionnelle soit inférieure à celle de la simulation de Monte Carlo. Ce concept est similaire à l'espérance conditionnelle et à la technique de krigeage. La théorie complète d'une procédure de simulation conditionnelle basée sur le krigeage est donnée par Matheron (1973) et Journel et Huijbregts (1978). En bref, les procédures de la simulation conditionnelle sont: (1) pour générer des simulations non conditionnelles, c'est-à-dire pour synthétiser différentes réalisations du champ aléatoire des propriétés hydrauliques qui maintiennent la fonction de covariance réelle qui a été déduite des données, et (2) pour conditionner les simulations obtenues dans la première étape en rendant les réalisations cohérentes avec les valeurs d'échantillons mesurées. La première étape est identique à la simulation standard de Monte Carlo. Pour la deuxième étape, on peut utiliser le krigeage.

Bien que la simulation conditionnelle soit sujette aux mêmes difficultés que celles de la simulation de Monte Carlo, elle incorpore la valeur des données aux emplacements des échantillons et est généralement considérée comme une approche plus réaliste. Les applications de telles simulations conditionnelles utilisant des mesures de conductivité à

l'écoulement des eaux souterraines et résolvent les problèmes de transport par Delhomme (1979) et Smith et Schwartz (1981a, b) ont montré qu'un tel conditionnement ne réduit pas significativement l'incertitude.

Une approche conditionnelle plus élaborée pour simuler le transport de solutés a été employée par Wagner et Gorelick (1989). L'approche était basée sur la méthode inverse développée par Kitanidis et Vomvoris (1983) et Hoeksema et Kitanidis (1985), qui consiste à estimer le champ de conductivité hydraulique moyen, mais spatialement variable, en utilisant à la fois la conductivité hydraulique et les mesures de la charge. Ensuite, des réalisations conditionnelles avec le même degré de variabilité que les champs de conductivité hydraulique observés sont générées et utilisées comme des entrées dans un modèle de transport de soluté pour obtenir des distributions de soluté. L'avantage de ce type de simulation conditionnelle est que le champ de conductivité est plus proche de la réalité grâce à une tête supplémentaire des mesures. Graham et McLaughlin (1989) ont présenté une nouvelle approche de la simulation conditionnelle. Au lieu de calculer la moyenne et la variance de la distribution des concentrations à partir de nombreuses simulations avec des champs de paramètres aléatoires conditionnés en entrée, la moyenne et la covariance de la distribution des concentrations sont résolues directement à partir d'équations de propagation des moments approximatifs avec une méthode numérique. Le filtre de Kalman est utilisé pour mettre à jour les moments où de nouvelles mesures de la tête, de la conductivité logarithmique et des champs de concentration deviennent disponibles. À travers deux problèmes synthétiques, les auteurs démontrent que des estimations raisonnablement bonnes des distributions de concentration de soluté peuvent être obtenues en conditionnant les moments d'ensemble sur un petit nombre de mesures situées dans des régions d'incertitude de concentration élevée.

Bien que la méthodologie soit attrayante, elle nécessite des mesures de concentration qui ne sont généralement pas disponibles dans de nombreux sites d'enfouissement proposés. C'est une méthode intéressante pour délimiter les panaches existants mais elle ne sert pas de bon outil de prédiction. Dans le cas où les mesures de concentration ne sont pas disponibles, leur approche devrait donner des résultats similaires à ceux de la méthode de simulation conditionnelle classique utilisant des mesures de conductivité et de tête. De plus, leurs équations de propagation des moments sont des approximations du premier ordre qui impliquent que la méthode est également limitée à des aquifères relativement homogènes. Du point de vue de l'efficacité de calcul, la méthode peut être inférieure aux simulations classiques de Monte Carlo et conditionnelles pour une analyse entièrement tridimensionnelle en raison de la lourdeur du filtre de Kalman. Indépendamment de ces inconvénients, leur

méthodologie peut fournir un outil précieux pour développer une stratégie d'échantillonnage afin de réduire les incertitudes dans la caractérisation des panaches de contaminants existants.

4. 3. 3. Marche aléatoire en temps continu (Continuous-Time Random Walk)

Une approche pour décrire le transport des particules est la théorie de la marche aléatoire en temps continu (CTRW) (Montroll et Weiss, 1965; Scher et Lax, 1973). Berkowitz et Scher (1995) et Benson (1998) présentent tous deux une revue du CTRW dans un contexte hydrologique. Chaque mouvement qu'une particule entreprend est décrit par la probabilité de se déplacer sur une distance aléatoire dans un laps de temps aléatoire (Pachepsy et al., 2000).

Le CTRW permet des descriptions de mouvements de particules qui ont une corrélation temporelle et/ou spatiale extrêmement longue (Benson et al., 2000). Benson et al. (2000) ont montré que le CTRW finit par converger vers le mouvement brownien à moins que certains moments infinis du temps d'excursion et/ou de la variance des particules ne soient supposés. Dans ces cas, le CTRW converge vers le mouvement de Lévy (Benson, 1998; Benson et al., 2000). Les particules subissant un mouvement de Lévy sont pour la plupart comme dans le mouvement brownien, à l'exception de grands sauts occasionnels (Pachepsy et al., 2000).

Le modèle CTRW simule le mouvement des particules de soluté par la fonction de densité de probabilité conjointe $\psi(s, t)$ qui considère jusqu'où les particules peuvent sauter et combien de temps les particules sont piégées entre deux sauts successifs. $\psi(s, t) ds dt$ est la probabilité qu'une particule saute d'une longueur comprise entre s et $s+ds$ et soit en même temps piégée pendant un temps entre t et $t+dt$, où ds et dt sont les intervalles spatiaux et temporels, respectivement. Pour la plupart des applications pratiques, la distribution conjointe peut être découlée en le produit des distributions de densité marginale. Dans cette situation, $\psi(s, t)$ peut être exprimé par $\psi(s, t) \approx p(s) \psi(t)$, où $p(s)$ désigne la fonction de densité de probabilité de longueur de transition et $\psi(t)$ la transition fonction de distribution-temps (Berkowitz et al., 2002).

5. Revue des codes de calcul disponibles

Il existe plusieurs codes de calcul pour la simulation du transport des contaminants à travers un milieu poreux.

5.1. Codes systémiques

Les codes de calcul CHROMATO et IMPACT ont été développés au laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy (France). L'écoulement y est simulé par des approches de type discret.

Le code CHROMATO (Sardin et al., 1991) est utilisé pour les interactions linéaires, pouvant être limitées cinétiquement. Il a déjà été employé dans de nombreux cas pour la modélisation de résultats issus d'études en colonne de laboratoire (Harmand, 1996; Appert-Collin, 1999; Semra, 2003; Benhabib, 2005).

Il nous servira notamment à simuler des courbes de percée obtenues à l'issue d'expériences de traçages, DTS et DTR. Parmi les différents paramètres intervenant dans le calcul on peut citer: le nombre de mélangeurs en cascade équivalent à la colonne (J , reflétant la dispersion), le temps de séjour moyen c'est-à-dire le moment d'ordre 1 de la distribution (t_s), le facteur de capacité de l'échange et le temps caractéristique de transfert de matière (t_m).

L'optimisation de l'un ou plusieurs de ces paramètres peut également être effectuée grâce à la méthode de Rosenbrock. Ce code présente cependant quelques limites, telles que sa durée de calcul et l'utilisation de fichiers ayant un nombre de points multiples de 2.

Le code de calcul IMPACT (Jauzein et al., 1989) couple le transport en milieu poreux décrit par le modèle des mélangeurs en cascade et les interactions physico-chimiques à l'équilibre. La description des interactions chimiques est basée sur le concept de "mécanismes phénoménologiques" (Schweich et al., 1988). Un mécanisme phénoménologique est composé d'un ensemble de relations stœchiométriques, les interactions dites élémentaires, et les lois d'action de masse associées en supposant que les phases sont idéales. Une simple correction d'activité n'est possible que pour les espèces ioniques en phase aqueuse. Le coefficient d'activité est calculé avec l'approximation de Güntelberg (Cederberg et al., 1985). Les hypothèses de base incluent soit un équilibre local instantané, soit des limitations cinétiques de transfert de masse, un écoulement stable, une température constante, une pression fixe et une géométrie des pores.

Ce code a déjà été utilisé pour décrire le transfert en colonne de différents solutés dans des conditions diverses (Fauré et al., 1996; Marcos, 2001; Roussel, 2001; Scholtus, 2003; Simonnot et Ouvrard, 2005). Il permet de modéliser les interactions à l'équilibre entre phases gazeuse, liquide et solide et de représenter les courbes d'élution et les profils de concentrations dans les systèmes.

5.2. Codes mécanistes

Les codes de calcul CXTFIT et HYDRUS-1D ont été mis au point par l'équipe de Van Genuchten (USDA United States Department of Agriculture, US Salinity Laboratory). L'approche est ici différente des modèles systémiques, puisqu'on se place du point de vue des modèles de l'écoulement et des modèles de transport de solutés non réactifs issus (modèle convectif-dispersif), pour ensuite y ajouter des interactions et des réactions chimiques.

Le code CXTFIT (Toride et al., 1995) peut être utilisé pour la détermination des paramètres inconnus à partir de données mesurées de concentration, en ajustant les solutions analytiques des modèles théoriques de transport, basées sur l'équation de convection-dispersion (CDE), aux résultats expérimentaux (Parker et al., 1985). L'optimisation se fait par la méthode des moindres carrés.

Le code HYDRUS-1D (Simunek et al., 1998) est plus adapté aux études en conditions non saturées. Le programme résout numériquement l'équation de Richards pour l'écoulement d'eau non saturé (par la méthode des éléments finis) et l'équation de type convection-dispersion pour le transport de solutés.

Le modèle de transport tridimensionnel modulaire appelé MT3D a été initialement développé par Zheng (1990) chez S. S. Papadopoulos & Associates, Inc., puis documenté pour le laboratoire de recherche environnementale Robert S. Kerr de l'Agence américaine de protection de l'environnement. Au cours des dernières années, diverses versions du code MT3D ont été couramment utilisées dans la modélisation du transport des contaminants et les études d'évaluation de l'assainissement.

Le code MODFLOW est initialement développée et publiée uniquement sous forme de code de simulation d'écoulement des eaux souterraines lors de sa première publication en 1984, la structure modulaire de MODFLOW a fourni un cadre robuste pour l'intégration de capacités de simulation supplémentaires qui s'appuient sur et améliorent sa portée d'origine. La famille de programmes liés à MODFLOW comprend désormais des capacités de simulation de systèmes couplés eau souterraine / eau de surface, transport de solutés, débit à densité variable (y compris l'eau salée), compactage du système aquifère et affaissement des terres, estimation des paramètres et gestion des eaux souterraines.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différents modèles d'interaction hors équilibre physique, chimique et mixte. Ceci nous permet d'introduire le modèle du non équilibre physique qui sera l'objet du deuxième chapitre. Les différentes méthodes de résolution de l'équation du transport des solutés sont citées. Aussi, nous avons revu quelques codes de calcul disponibles pour la simulation du transport des solutés et mis en exergue l'absence d'une solution de l'équation du transport dans le cas du non équilibre physique couplé avec la non linéarité d'adsorption (Freundlich et de Langmuir), qui est l'objectif principal de notre étude.

CHAPITRE II

Modélisation du transport des contaminants

Introduction

Les problèmes physiques rencontrés dans notre quotidien (le transport de polluants, les problèmes de convection, les écoulements dans les conduites, la modélisation de la pollution atmosphérique, etc.) sont décrits par des équations à dérivées partielles fortement couplées et non linéaires.

En général, ces équations n'admettent pas de solutions analytiques sauf dans des cas très simplifiés. C'est pourquoi un recours aux méthodes de résolution numériques s'avère nécessaire. Il existe plusieurs méthodes numériques :

- méthode des différences finies
- méthode des volumes finis
- méthode des éléments finis.

Chaque méthode de résolution numérique d'un problème continu comporte une phase de maillage et une phase de discrétisation. La phase de maillage consiste à diviser le domaine d'étude en de petits volumes appelés volumes de contrôle. La phase de discrétisation transforme le problème continu en un problème discret. Les équations ainsi que les conditions aux limites sont approchées par des équations et conditions discrètes.

Ce chapitre est divisé en deux parties. La première partie sera consacrée à l'exposé des différents schémas numériques pour la discrétisation spatiale et la discrétisation temporelle. L'objet du deuxième chapitre sera l'utilisation de la méthode numérique des volumes finis du second ordre (Second Order Backward) en utilisant le schéma d'Adam Bashforth pour la résolution de l'équation du transport réactif dans le cas d'une adsorption non linéaire de type Freundlich et Langmuir.

Partie 1: Introduction à la modélisation

1. Introduction

La modélisation est l'opération par laquelle on établit un modèle d'un phénomène afin d'en proposer une représentation interprétable, reproductible et simulable. Par ailleurs, le mot modèle a tellement de définitions et est couramment utilisé qu'il est parfois difficile de cerner sa signification (Konikow et Bredehoeft, 1992). Un modèle peut être le plus simplement défini comme la représentation d'un système ou d'un processus réel. Un modèle est synonyme de théorie, mais avec une connotation pratique: un modèle, c'est une théorie orientée vers l'action à laquelle elle doit servir. Elle permet de donner un aperçu théorique d'une idée en vue d'un objectif concret. Le principe d'un modèle est de remplacer un système complexe en un objet ou opérateur simple reproduisant les aspects ou comportements principaux de l'original (ex: modèle réduit, maquette, modèle mathématique ou numérique, modèle de pensée ou raisonnement).

2. Objectifs de la modélisation

Pourquoi modéliser ?, cette question doit avoir une réponse, non seulement pour justifier la démarche, mais aussi pour sélectionner l'approche modélisatrice la plus appropriée. Schématiquement, la modélisation peut avoir trois objectifs:

- a) décrire (résumer) les données
- b) prédire (simuler), c'est-à-dire faire des inférences
- c) expliquer (comprendre) c'est-à-dire avoir des objectifs mécanistiques.

Selon que l'on souhaite parvenir à l'un ou l'autre de ces objectifs, la modélisation sera réalisée selon des modalités différentes.

3. De la modélisation à la simulation numérique

Les différentes étapes pour modéliser un système complexe sont:

- Recherche d'un modèle mathématique représentant la physique et mise en équation.
- Elaboration d'un maillage et discrétisation des équations de la physique.
- Résolution des équations discrètes (souvent systèmes linéaires à résoudre).

- Transcription informatique et programmation des relations discrètes.
- Simulation numérique et exploitation des résultats.

La figure II-1 représente un organigramme explicatif du calcul numérique.

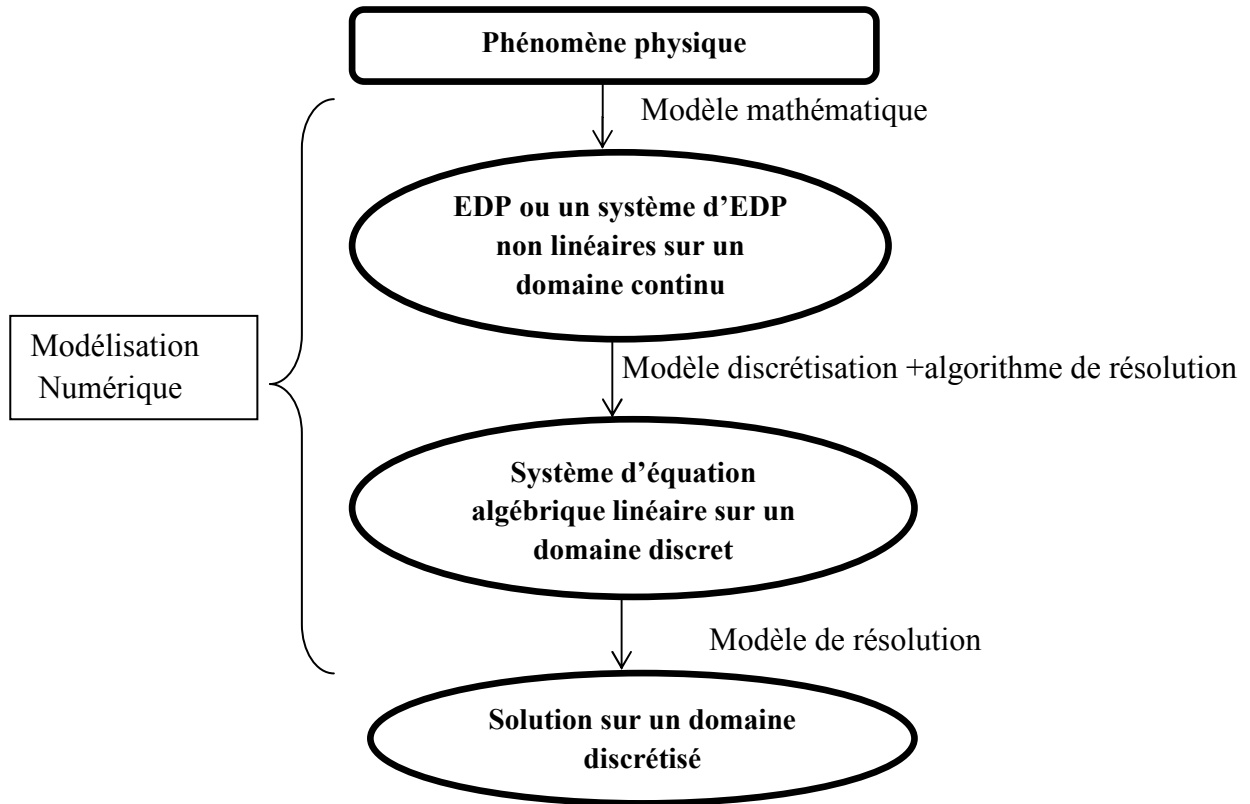


Figure II-1 : Organigramme du calcul numérique.

4. Classification et propriétés des schémas numériques

4.1. Discrétisation spatiale

Les différences finies, les volumes finis et les éléments finis sont les différentes classes de méthodes numériques de résolution du système EDP. Ces méthodes permettent de calculer les concentrations, les températures ainsi que les fonctions d'états dans de milieu bien définis. La classification des méthodes numérique est donnée par la figure II-2.

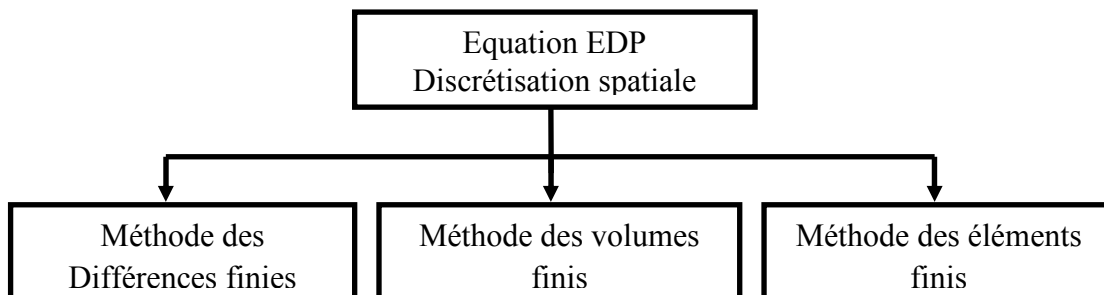


Figure II-2 : Organigramme de classification des méthodes numériques (Maher, 2005).

Les équations de transport dans les milieux poreux sont des équations différentielles partielles de second ordre. Les équations différentielles peuvent être résolues soit par des méthodes analytiques, soit par des méthodes numériques. Pour notre cas, nous avons adopté la méthode numérique des volumes finis.

• **Méthode des volumes finis**

La méthode des volumes finis est, de nos jours, la méthode la plus utilisée pour résoudre numériquement les différents systèmes des équations aux dérivés partielles. Cette méthode est basée sur la discrétisation intégrale des équations et nécessite la subdivision du domaine en un nombre de volumes finis. L'intégrale est applicable localement sur chaque volume et conserve la même valeur dans chaque cellule de calcul. Dans ce qui suit, nous citons le principe de cette méthode.

Sa mise en œuvre est simple si les volumes élémentaires ou "volumes de contrôle" (Figure II-3) sont des rectangles en 2D ou des parallélépipèdes en 3D. Cependant, la méthode des volumes finis permet d'utiliser des volumes de forme quelconque et donc de traiter des géométries complexes, contrairement aux différences finies.

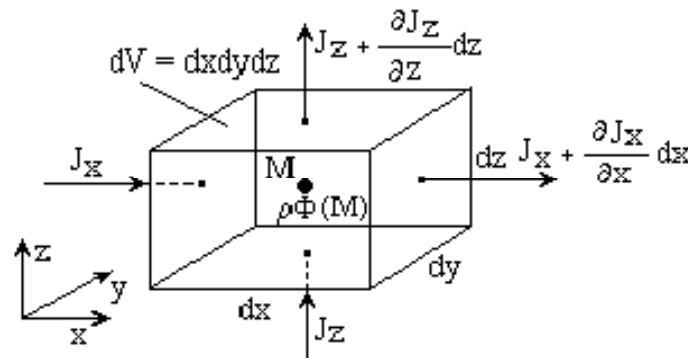


Figure II-3 : Volume de contrôle.

a. Volumes finis pour une loi de conservation ou un bilan

Considérons une loi de conservation d'une grandeur physique w dans une maille de volume de contrôle faisant intervenir un flux $F(w)$ et un terme source $S(w)$. Son expression sous forme intégrale :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} w d\Omega + \int_{\Omega} \text{div} F(w) d\Omega = \int_{\Omega} S(w) d\Omega \tag{II-1}$$

Appelons (A) la surface de la maille, de normale extérieure η . Le théorème d'Ostrogradski conduit à:

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \omega d\Omega + \int_A F \cdot n dA = \int_{\Omega} S d\Omega \quad (\text{II-2})$$

b. Différentes étapes de la méthode des volumes finis mise en œuvre

- Le domaine de calcul est discrétisé en un nombre fini de points (les nœuds du maillage), autour desquels on définit des volumes élémentaires (figure II-3);
- Les équations modèles, sous forme conservative, sont intégrées sur chaque volume de contrôle (VC);
- Les intégrales sur un volume de contrôle en un nœud donné sont évaluées en approchant de la variation de F par des profils ou des lois d'interpolation entre les nœuds voisins du point considéré;
- Écriture des équations algébriques en fonction des valeurs de F aux nœuds du maillage;
- Résolution du système algébrique linéaire obtenu.

L'intégrale $\int_A F \cdot n dA$ représente la somme des flux à travers chaque face de la maille. Le

flux est supposé constant sur chaque face, l'intégrale se ramène à une somme discrète sur chaque face de la maille.

La discrétisation spatiale revient à calculer le bilan des flux sur une maille élémentaire. Ce bilan comprend la somme des contributions évaluées sur chaque face de la maille. La manière dont on approche les flux numériques en fonction de l'inconnue discrète détermine le schéma numérique.

Explicitons maintenant le terme de dérivée temporelle. Un élément fondamental de la discrétisation en volumes finis est de supposer que la grandeur w est constante dans chaque maille et égale à une valeur approchée de sa moyenne sur la maille ou bien à sa valeur au centre de la maille.

4. 2. Discrétisation temporelle

• Définitions d'une discrétisation temporelle au second ordre

Elle est obtenue à partir de manipulations mathématiques dans les développements en séries de Taylor d'une variable ϕ par rapport au temps:

$$\phi^t = \phi^{t+\Delta t} - \frac{\Delta t}{1!} \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|^{t+\Delta t} + \frac{\Delta t^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right|^{t+\Delta t} + O(\Delta t)^3 \quad (\text{II-3})$$

$$\phi^{t-\Delta t} = \phi^{t+\Delta t} - \frac{(2\Delta t)}{1!} \left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|^{t+\Delta t} + \frac{(2\Delta t)^2}{2!} \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \right|^{t+\Delta t} + O(\Delta t)^3 \quad (\text{II-4})$$

Si l'équation (II-4) est diminuée de l'équation (II-3) multipliée par 4, on peut montrer que:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|^{t+\Delta t} \approx \frac{3\phi^{t+\Delta t} - 4\phi^t + \phi^{t-\Delta t}}{2\Delta t} + O(\Delta t)^2 \quad (\text{II-5})$$

Donc, la discrétisation de la variation temporelle locale avec une erreur de troncature d'ordre deux, $(\Delta t)^2$ est:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|^{t+\Delta t} \approx \frac{3\phi^{t+\Delta t} - 4\phi^t + \phi^{t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (\text{II-6})$$

Aussi, si on multiplie l'équation (II-3) par 2 et retranche du produit l'équation (II-4), on peut montrer que:

$$\phi^{t+\Delta t} \approx 2\phi^t - \phi^{t-\Delta t} + O(\Delta t)^2 \quad (\text{II-7})$$

Donc, une approximation, avec une erreur de troncature d'ordre deux, $(\Delta t)^2$ d'une variable $\phi^{t+\Delta t}$ est:

$$\phi^{t+\Delta t} = 2\phi^t - \phi^{t-\Delta t} \quad (\text{II-8})$$

Cette discrétisation est celle d'Adam-Bashforth.

5. Méthode de résolution

Il existe plusieurs méthodes qui permettent de résoudre les équations différentielles discrétisées. Parmi ces méthodes nous citons les algorithmes suivants: algorithme de Gauss Seidel, Jacobi et l'algorithme de Thomas, qui sont le plus utilisées. Dans notre partie modélisation et simulation de l'équation d'adsorption, nous utiliserons l'algorithme de Thomas. Car le système linéaire généré par la discrétisation construit une matrice de type tri-diagonale (TDMA).

• Algorithme de Thomas

L'équation (II-51) forme une matrice tri diagonale et la résolution se fait par l'algorithme de Thomas et qui est basé sur la relation de récurrence suivante:

$$C_I = P_I C_{I+1} + Q_I \quad (\text{II-9})$$

Où:

$$P_I = \frac{b_I}{a_I - c_I P_{I-1}} \quad (\text{II-10})$$

$$Q_i = \frac{c_i Q_{i-1} + d_i}{a_i - c_i P_{i-1}} \quad (\text{II-11})$$

L'algorithme de Thomas se résume comme suit:

- On calcule P_1 et Q_1 suivant les conditions aux limites avec:

$$P_1 = \frac{b_1}{a_1} \quad (\text{II-12})$$

$$Q_1 = \frac{d_1}{a_1} \quad (\text{II-13})$$

- On calcule P_i et Q_i avec récurrence $2 \leq i \leq IL$
- On utilise $C_{IL} = Q_{IL}$ et la relation de récurrence $C_i = P_i C_{i+1} + Q_i$ pour déterminer toutes les concentrations C_i, C_{i-1} .

Pour obtenir les concentrations pour chaque temps de l'équation, on suit les étapes ci après:

- A $t = 0$ évaluer $C(i)$.
- A $t = t + dt$ évaluer: a_i, b_i, c_i, d_i .
- Utiliser l'algorithme de Thomas pour obtenir les $C(i)$ à $t = 0 + dt$
- Avancer avec un pas de Δt et à chaque fois on utilise l'algorithme de Thomas pour calculer les $C(i)$.

Partie 2: Modélisation numérique

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons le non-équilibre physique qui affecte le transport de soluté dans les milieux poreux, sa conséquence sur le transport et sa description mathématique afin de développer un modèle permettant de mieux représenter les courbes de percée.

2. Modèle du Non-Equilibre Physique

Le modèle à deux régions d'eau est généralement utilisé pour expliquer le non-équilibre physique (PNE) pendant le transport des solutés (Coats et Smith, 1964; Van Genuchten et Wierenga, 1976). Dans ce cas, le pore est divisé en deux régions, une région «mobile» et une autre «immobile». La présence de cette deuxième région modifie l'écoulement mais également la distribution des solutés, réactifs ou inertes, dans le sol.

Le transfert de soluté dans la fraction d'eau mobile est décrit par une équation de convection-dispersion. Le transfert de masse entre les zones d'eau mobile et stagnante suit une cinétique du premier ordre et la dispersion est nulle dans la fraction d'eau immobile.

La matrice du sol est recouverte d'un film d'eau immobile. Le contaminant devra d'abord traverser ce film par diffusion pour se fixer sur la matrice. Cette étape est appelée transfert externe; il s'agit ensuite de caractériser les résistances au transfert qui font intervenir les distances de diffusion, comme l'épaisseur du film d'eau immobile dans ce cas. Ces aspects ont été abordés en détail par Sardin et al. (1991) ou encore par Weber et al. (1991) qui assimilent l'agrégat à un système dynamique et caractérisent sa fonction de transfert. Les modèles de non-équilibre physique attribuent alors la source de non-équilibre à ces transferts diffusifs qui contrôlent le taux de rétention (Semra, 2003).

Si on considère les hypothèses suivantes:

- Milieu poreux homogène, isotrope, saturé et stable,
- Phase liquide homogène, isotherme et incompressible,
- Régime d'écoulement permanent et laminaire,
- Teneurs en eau mobile et immobile ont une répartition uniforme dans le milieu poreux,

- Ecoulement est monodirectionnel, monodimensionnel.

On pourra démontrer l'équation du modèle PNE. L'équation de la continuité pour le transport du soluté dans une seule dimension est donnée comme suit:

$$\frac{\Delta\left(\frac{M}{V}\right)}{\Delta t} = -\frac{\Delta J}{\Delta x} \quad (\text{II-14})$$

M: La masse totale du soluté (kg).

V: Le volume (m³).

t: Le temps (s).

J: Le flux du soluté (kg/m².s).

X: La direction (m).

La somme totale du soluté peut être écrite :

$$M = M_m + M_{im} + N_m + N_{im} \quad (\text{II-15})$$

M_m ; M_{im}: Les sommes des solutés adsorbés de l'eau mobile et immobile respectivement (kg).

N_m ; N_{im}: Les sommes des solutés actuels de l'eau mobile et immobile respectivement (kg).

L'équation de la continuité peut être réécrite comme suit :

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta M_m}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{im}}{\Delta t} + \frac{\Delta N_m}{\Delta t} + \frac{\Delta N_{im}}{\Delta t} \right) = -\frac{\Delta J}{\Delta x} \quad (\text{II-16})$$

W_m ; W_{im}: Le volume de l'eau lié à la phase mobile et immobile respectivement (m³).

Nous avons:

$$N_m = W_m C_m ; N_{im} = W_{im} C_{im} \quad (\text{II-17a, b})$$

$$\Theta_m = \frac{W_m}{V} ; \Theta_{im} = \frac{W_{im}}{V} \quad (\text{II-18a, b})$$

Θ_m ; Θ_{im} : Les teneurs en eau mobile et immobile respectivement (cm³/cm³).

$$\text{Avec: } \Theta = \Theta_m + \Theta_{im} \quad (\text{II-19})$$

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta N_m}{\Delta t} + \frac{\Delta N_{im}}{\Delta t} \right) = \Theta_m \frac{\Delta C_m}{\Delta t} + \Theta_{im} \frac{\Delta C_{im}}{\Delta t} \quad (\text{II-20})$$

Quand Δ → 0;

L'équation générale (II- 16) est dérivée:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta M_m}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{im}}{\Delta t} \right) + \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta t} + \Theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = -\frac{\delta J}{\delta x} \quad (\text{II-21})$$

S_m ; S_{im}: Les concentrations adsorbées de l'eau mobile et immobile respectivement (kg/kg).

Tel que:

$$S_m = \frac{M_m}{P} ; S_{im} = \frac{M_{im}}{P} \quad (\text{II-22})$$

$$S = S_m + S_{im} \quad (\text{II-23})$$

P: La masse totale du sol.

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta M_m}{\Delta t} + \frac{\Delta M_{im}}{\Delta t} \right) = \rho \frac{\delta S_m}{\delta t} + \rho \frac{\delta S_{im}}{\delta t} \quad (\text{II-24})$$

ρ : La masse volumique du solide, (masse de solide/ volume apparent du solide).

J peut être exprimé comme suit:

$$J = -D_m \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta x} + u_m \Theta_m C_m \quad (\text{II-25})$$

Flux dispersif: $-D_m \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta x}$

Flux advectif: $u_m \Theta_m C_m$

D_m : Le coefficient de dispersion dans la phase mobile de l'eau (m^2/s).

C_m : La concentration du soluté dans la phase mobile de l'eau (kg/m^3).

u_m : La vitesse de l'eau dans la phase mobile (m/s).

On considère que V, u_m et D_m sont des constantes, donc nous avons l'équation du modèle PNE:

$$\rho \frac{\delta S_m}{\delta t} + \rho \frac{\delta S_{im}}{\delta t} + \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta t} + \Theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = -u_m \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta x} + D_m \Theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad (\text{II-26})$$

Cette équation est utilisée avec l'équation du transfert de masse du 1^{er} ordre suivante:

$$\Theta_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} + \rho \frac{\delta S_{im}}{\delta t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{II-27})$$

α : Le coefficient du transfert de masse (s^{-1}).

Les équations (II-26) et (II-27) peuvent être réécrites sous la forme suivante:

$$R_m \frac{\delta C_m}{\delta t} + R_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = -u_m \Theta_m \frac{\delta C_m}{\delta x} + D_m \Theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} \quad (\text{II-28})$$

$$R_{im} \frac{\delta C_{im}}{\delta t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{II-29})$$

Où R est le facteur de retard, qui est un facteur adimensionnel. Le tableau (II- 1) présente les différentes formules de R pour chaque modèle.

Tableau II- 1: Facteur de retard pour les deux modèles PNE et ADE.

Modèle	Facteur de retard
ADE (isotherme linéaire)	$R = 1 + \rho K / \Theta$
PNE (isotherme linéaire)	$R_m = 1 + \rho K_m / \Theta_m$ $R_{im} = 1 + \rho K_{im} / \Theta_{im}$
ADE (isotherme de Freundlich)	$R = 1 + n\rho K_F C^{n-1} / \Theta$
PNE (isotherme de Freundlich)	$R_m = 1 + n\rho K_{Fm} (C_m)^{n-1} / \Theta_m$ $R_{im} = 1 + m\rho K_{Fim} (C_{im})^{m-1} / \Theta_{im}$
ADE (isotherme de Langmuir)	$R = 1 + \frac{\rho}{\Theta} \frac{S_{max} K_L}{(1 + K_L C)^2}$
PNE (isotherme de Langmuir)	$R_m = 1 + \frac{\rho}{\Theta_m} \frac{S_{max} K_{Lm}}{(1 + K_{Lm} C_m)^2}$ $R_{im} = 1 + \frac{\rho}{\Theta_{im}} \frac{S_{max} K_{Lim}}{(1 + K_{Lim} C_{im})^2}$

Avec:

K_m, K_{im} : Les coefficients de distribution entre les concentrations en phase solide et liquide mobile et immobile respectivement (l/kg).

K_{Fm}, K_{Fim} : Les constantes de Freundlich en phase mobile et immobile respectivement (mol/g)/(mol/l)ⁿ.

n, m: Les intensités d'adsorption pour la phase mobile et immobile respectivement.

S_{max} : La quantité maximale adsorbable (mol/kg).

K_{Lm}, K_{Lim} : Les constantes de Langmuir en phase mobile et immobile respectivement (l/mol).

La figure II- 4 illustre les différents types de concentration qui peuvent se présenter dans le cas du modèle PNE non linéaire de type Freundlich.

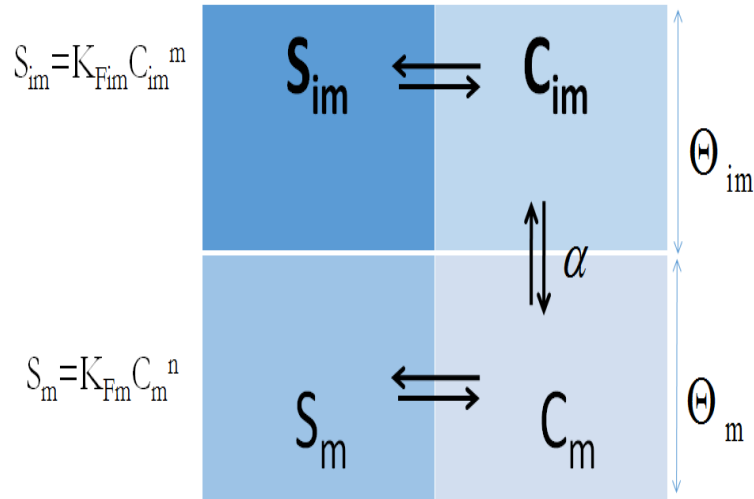


Figure II- 4: Schéma des différents types de concentration dans le cas du modèle PNE non linéaire de type Freundlich.

3. Résolution numérique de l'équation du transport en milieu homogène

Pour obtenir une solution unique des équations différentielles (II-28, II-29), il est nécessaire de spécifier la condition initiale et les conditions aux limites. Cette solution donne la courbe de percée à la sortie de la colonne. On considère les conditions suivantes:

$$\text{Condition initiale: à } t = 0 \quad C_m(x, 0) = C_{im}(x, 0) = 0, \quad x \geq 0 \quad (\text{II-30})$$

$$\text{Conditions aux limites: à } \begin{cases} x = 0 & C_m(0, t) = C_0 \\ x = L & \left(\frac{\delta C_m}{\delta x} \right) = 0 \end{cases} \quad (\text{II-31})$$

Il est fréquent lors de la résolution numérique d'équations différentielles partielles d'utiliser les grandeurs adimensionnelles. Il s'agit de choisir pour chaque variable une valeur de référence constante et rapporter la variable à cette valeur. On obtient alors une équation aux variables réduites, on dit que l'équation est mise sous forme adimensionnelle.

3.1. Forme adimensionnelle

Les expressions suivantes sont utilisées selon la forme adimensionnelle.

- **Le temps adimensionnel:**

$$t^* = \frac{t}{\left(\frac{L}{u_m} \right)} \Rightarrow t = t^* \left(\frac{L}{u_m} \right) \Rightarrow \partial t = \left(\frac{L}{u_m} \right) \partial t^*$$

• **La concentration adimensionnelle:**

$$C_m^* = \frac{C_m}{C_0} \Rightarrow C_m = C_0 \cdot C_m^* \Rightarrow \partial C_m = C_0 \cdot \partial C_m^* \Rightarrow \partial^2 C_m = \partial [C_0 \cdot \partial C_m^*] = C_0 \partial^2 C_m^*$$

$$C_{im}^* = \frac{C_{im}}{C_0} \Rightarrow C_{im} = C_0 \cdot C_{im}^*$$

• **La coordonnée adimensionnelle:**

$$x^* = \frac{x}{d_p} \Rightarrow x = d_p \cdot x^* \Rightarrow \partial x = d_p \cdot \partial x^* \Rightarrow \partial x^2 = \partial (d_p \cdot \partial x^*) = d_p^2 \cdot \partial x^{*2}$$

Avec ces définitions; les équations (II-28, II-29) peuvent être réécrites de la manière suivante:

$$\int_w^e \frac{\partial C_m^*}{\partial x^*} dx \Big|^{t+\Delta t} + \int_w^e R_m \frac{d_p}{L} \frac{\partial C_m^*}{\partial t^*} dx \Big|^{t+\Delta t} + \int_w^e \frac{\Theta_{im}}{\Theta_m} R_{im} \frac{d_p}{L} \frac{\partial C_{im}^*}{\partial t^*} dx \Big|^{t+\Delta t} = \int_w^e \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C_m^*}{\partial x^{*2}} dx \Big|^{t+\Delta t} \quad (II-32)$$

$$\int_w^e \Theta_{im} R_{im} \frac{\partial C_{im}^*}{\partial t^*} dx \Big|^{t+\Delta t} = \int_w^e \frac{L\alpha}{u_m} (C_m^* - C_{im}^*) dx \Big|^{t+\Delta t} \quad (II-33)$$

Où: $t^* = \frac{u_m}{L} t$, $C_m^* = \frac{C_m}{C_0}$; $C_{im}^* = \frac{C_{im}}{C_0}$, $x^* = \frac{x}{d_p}$, $P_e = \frac{d_p u_m}{D_m}$

Dans la suite, nous reprenons la notation des variables dimensionnelles uniquement pour éviter un encombrement de l'écriture des équations. Nous nous rappellerons à tout instant qu'il s'agit de grandeurs réduites. La résolution de l'équation différentielle adimensionnelle suit les étapes suivantes (Figure II- 5):

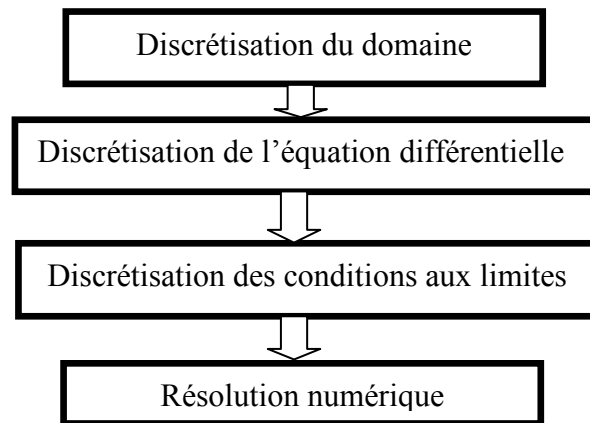


Figure II-5: Organigramme de la résolution numérique d'une équation différentielle.

3.2. Discrétisation du domaine

Suivant x:

La discrétisation du domaine suivant x est donnée sur la figure II-6.

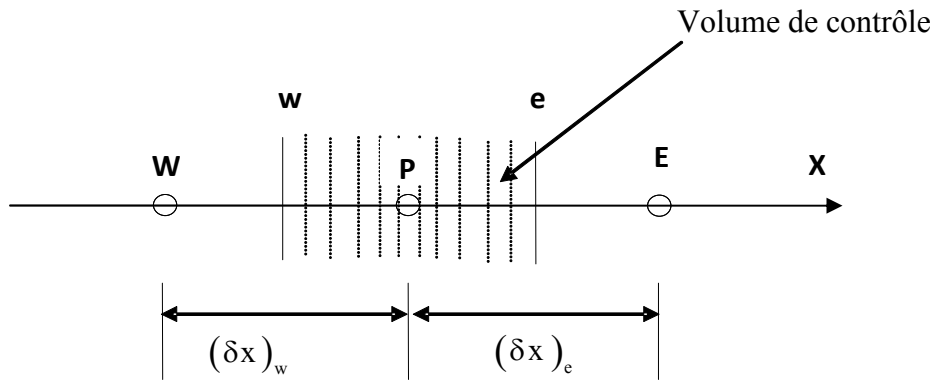


Figure II-6: Discretisation du domaine suivant x (Patanker, 1980).

1) $X = 0$ on pose $i = 1$ $X = 1$ on pose $i = IL$

2) $\Delta X(1) = 0$

Pour: $2 \leq i \leq IL - 1$: $\Delta X(i) = \frac{L}{IL - 2}$

$\Delta X(IL) = 0$

3) $dX(1)$: distance entre les points 1 et 2 suivant X ;

$dX(2)$: distance entre les points 2 et 3 suivant X .

$$1 \leq i \leq IL - 1: dX(i) = \frac{\Delta X(i) - \Delta X(i-1)}{2}$$

$dX(IL-1)$: distance entre les points $IL-1$ et IL suivant X .

4) Coordonnées du point P

$$X_p(1) = 0$$

$$2 \leq i \leq IL: X_p(i) = X_p(i-1) + dX(i-1)$$

Suivant le temps:

La discrétisation du domaine selon le temps est présentée sur la figure II-7.

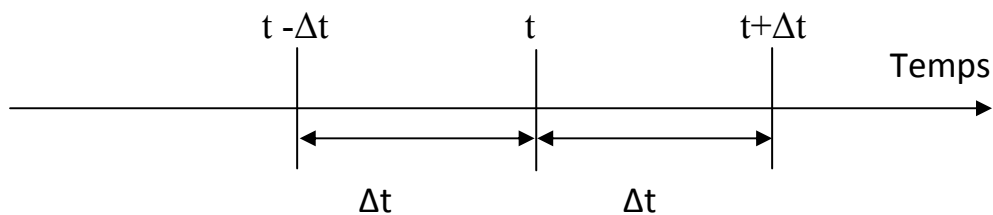


Figure II-7: Discretisation du domaine selon le temps t .

3.3. Discrétisation de l'équation différentielle

Pour discrétiser l'équation différentielle (II-33), il faut calculer les deux intégrales séparément, pour un volume de contrôle limité par ces faces est-ouest noté par (e) et (w) respectivement.

Selon la méthode de deuxième ordre Euler Backward:

$$\frac{\partial C_{\text{imp}}^*}{\partial t^*} = \frac{3C_{\text{imp}}^{*t+\Delta t} - 4C_{\text{imp}}^{*t} + C_{\text{imp}}^{*t-\Delta t}}{2\Delta t}$$

L'équation (II-33) devient:

$$\Theta_{\text{im}} R_{\text{im}} \frac{3C_{\text{imp}}^{*t+\Delta t} - 4C_{\text{imp}}^{*t} + C_{\text{imp}}^{*t-\Delta t}}{2\Delta t} = \frac{L\alpha}{u_m} (C_{\text{mp}}^*)^{t+\Delta t} - \frac{L\alpha}{u_m} (C_{\text{imp}}^*)^{t+\Delta t} \quad (\text{II-34})$$

Après simplification, on obtient l'équation suivante:

$$C_{\text{imp}}^{*t+\Delta t} = \frac{\frac{2\Delta t L\alpha}{u_m} (C_{\text{mp}}^*)^{t+\Delta t}}{3\Theta_{\text{im}} R_{\text{im}} + \frac{2\Delta t L\alpha}{u_m}} - \frac{\Theta_{\text{im}} R_{\text{im}}}{3\Theta_{\text{im}} R_{\text{im}} + \frac{2\Delta t L\alpha}{u_m}} (-4C_{\text{imp}}^{*t} + C_{\text{imp}}^{*t-\Delta t}) \quad (\text{II-35})$$

L'équation (II-35) définit la concentration adimensionnelle de la phase immobile C_{im}^* au temps $(t+\Delta t)$ en fonction de la concentration adimensionnelle de la phase mobile C_{m}^* au temps $(t+\Delta t)$.

L'équation différentielle (II-32) est discrétisée comme suit:

Terme 1:

$$\text{Terme1} = \int_w^e \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} dx \Big|^{t+\Delta t} \quad (\text{II-36})$$

Sachant que:

$$C_e = \frac{C_E + C_P}{2} + O(\nabla X)^2 \quad (\text{II-37})$$

$$C_w = \frac{C_W + C_P}{2} + O(\nabla X)^2 \quad (\text{II-38})$$

D'après l'équation d'Adam Bashforth: $\phi^{t+\Delta t} = 2\phi^t - \phi^{t-\Delta t}$

Nous avons donc:

$$\int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^{t+\Delta t} dx = 2 \int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^t dx - \int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^{t-\Delta t} dx \quad (\text{II-39})$$

$$\int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^{t+\Delta t} dx = 2 [C_{me} - C_{mw}]^t - [C_{me} - C_{mw}]^{t-\Delta t} \quad (\text{II-40})$$

$$\int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^{t+\Delta t} dx = 2 \left[\left[\frac{C_{mE} + C_{mP}}{2} \right]^t - \left[\frac{C_{mW} + C_{mP}}{2} \right]^t \right] - \left[\frac{[C_{mE} + C_{mP}]^{t-\Delta t}}{2} - \frac{[C_{mW} + C_{mP}]^{t-\Delta t}}{2} \right]$$

$$\int_w^e \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \right|^{t+\Delta t} dx = (C_{mE}^*)^t - (C_{mW}^*)^t - \frac{(C_{mE}^*)^{t-\Delta t} - (C_{mW}^*)^{t-\Delta t}}{2} \quad (\text{II-41})$$

$$\text{Terme 1} = (C_{mE}^*)^t - (C_{mW}^*)^t - \frac{(C_{mE}^*)^{t-\Delta t} - (C_{mW}^*)^{t-\Delta t}}{2} \quad (\text{II-42})$$

Terme 2 et 3:

L'application de la méthode du deuxième ordre «Euler Backward»:

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial t} \right|^{t+\Delta t} \approx \frac{3\phi^{t+\Delta t} - 4\phi^t + \phi^{t-\Delta t}}{2\Delta t}$$

Nous donne:

$$\left. \frac{\delta C_{mp}^*}{\delta t^*} \right|^{t+\Delta t} = \frac{3C_{mp}^{*t+\Delta t} - 4C_{mp}^{*t} + C_{mp}^{*t-\Delta t}}{2\Delta t} \quad (\text{II-43})$$

$$\begin{aligned} \int_w^e R_m \frac{d_p}{L} \left. \frac{\delta C_m^*}{\delta t^*} \right|^{t+\Delta t} dx &= R_m \frac{d_p}{L} \left[\frac{3C_{mp}^{*t+\Delta t} - 4C_{mp}^{*t} + C_{mp}^{*t-\Delta t}}{2\Delta t} \right] \Delta x \\ &= \frac{d_p \Delta x R_m}{2L \Delta t} (3C_{mp}^{*t+\Delta t} - 4C_{mp}^{*t} + C_{mp}^{*t-\Delta t}) \end{aligned} \quad (\text{II-44})$$

$$\int_w^e \frac{\Theta_{im}}{\Theta_m} R_{im} \frac{d_p}{L} \frac{\partial C_{im}^*}{\partial t^*} dx \Big|^{t+\Delta t} = \frac{\Theta_{im}}{\Theta_m} R_{im} \frac{d_p}{L} \left[\frac{3C_{imp}^{*t+\Delta t} - 4C_{imp}^{*t} + C_{imp}^{*t-\Delta t}}{2\Delta t} \right] \Delta x$$

$$= \frac{\Theta_{im} d_p \Delta x R_{im}}{2L \Theta_m \Delta t} (3C_{imp}^{*t+\Delta t} - 4C_{imp}^{*t} + C_{imp}^{*t-\Delta t})$$
(II-45)

L'équation (II-45) est en fonction de la concentration adimensionnelle immobile aux temps (t+Δt), (t) et (t-Δt). Pour obtenir l'équation (II-45) en fonction de la concentration adimensionnelle immobile aux temps (t) et (t-Δt), nous substituons l'équation (II-35) dans l'équation (II-45).

Terme 4:

On a:

$$\left[\frac{dC_m^*}{dx} \right]_e = \frac{C_{mE}^* - C_{mP}^*}{dx_e} + O(\Delta X)^2$$
(II-46)

$$\left[\frac{dC_m^*}{dx} \right]_w = \frac{C_{mP}^* - C_{mW}^*}{dx_w} + O(\Delta X)^2$$
(II-47)

$$\text{Terme4} = \int_w^e \frac{1}{P_e} \cdot \frac{\partial^2 C_m^*}{\partial X^{*2}} dx \Big|^{t+\Delta t}$$
(II-48)

$$\text{Terme4} = \frac{1}{P_e} \left[\frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \Big|_e^{t+\Delta t} - \frac{\delta C_m^*}{\delta X^*} \Big|_w^{t+\Delta t} \right]$$

$$= \frac{1}{P_e} \left[\frac{(C_{mE}^*)^{t+\Delta t} - (C_{mP}^*)^{t+\Delta t}}{dX_e} - \frac{(C_{mP}^*)^{t+\Delta t} - (C_{mW}^*)^{t+\Delta t}}{dX_w} \right]$$
(II-49)

On aura comme résultat final du terme 4:

$$\text{Terme 4} = \frac{1}{P_e} \cdot \left[\frac{(C_{mE}^*)^{t+\Delta t} - (C_{mP}^*)^{t+\Delta t}}{dX_e} - \frac{(C_{mP}^*)^{t+\Delta t} - (C_{mW}^*)^{t+\Delta t}}{dX_w} \right]$$

(II-50)

En remplaçant les termes dans l'équation (II-32):

Terme 1 + Terme 2 + Terme 3 = Terme 4

On trouve l'équation suivante:

$$A_p (C_{mp}^*)^{t+\Delta t} = A_E (C_{mE}^*)^{t+\Delta t} + A_W (C_{mW}^*)^{t+\Delta t} + Sr \quad (II-51)$$

$$A_p = \frac{3d_p \Delta x}{2L\Delta t} R_m + \frac{1}{P_e} \left(\frac{1}{dXe} + \frac{1}{dXW} \right) + \frac{3d_p \alpha \Delta x}{\Theta_m u_m} \frac{\Theta_{im} R_{im}}{3\Theta_{im} R_{im} + \frac{2\alpha L \Delta t}{u_m}} \quad (II-52)$$

$$A_E = \frac{1}{P_e dXe} \quad (II-53)$$

$$A_W = \frac{1}{P_e dXW} \quad (II-54)$$

$$Sr = - \left[(C_{me}^*)^t - (C_{mw}^*)^t - \frac{(C_{me}^*)^{t-\Delta t} - (C_{mw}^*)^{t-\Delta t}}{2} \right] - \frac{d_p \Delta x}{2L\Delta t} R_m (-4C_{mp}^{*t} + C_{mp}^{*t-\Delta t}) \quad (II-55)$$

$$- \frac{d_p \Delta x}{2L\Delta t} \frac{\Theta_{im} R_{im}}{\Theta_m} \left[- \frac{3\Theta_{im} R_{im}}{3\Theta_{im} R_{im} + \frac{2\Delta t L \alpha}{u_m}} + 1 \right] (-4C_{imp}^{*t} + C_{imp}^{*t-\Delta t})$$

L'équation (II-51) est un système d'équations qui forme une matrice tri-diagonale et qui se résout par l'algorithme de Thomas.

3.4. Discrétisation des conditions aux limites

- $x=0$, $C_m(0, t) = C_0$; $C_{im}(0, t) = 0$

$$i=1, \quad C_m^*(1) = 1 \Rightarrow a_1 = 1; \quad b_1 = 0; \quad c_1 = 0; \quad d_1 = 1$$

- $x=1$:

$$i=iL, \quad \frac{\partial C_m^*}{\partial x^*} = 0 \Rightarrow \frac{C_{mp}^* - C_{mW}^*}{dx^*} = 0$$

$$C_{mp}^* = C_{mW}^* \Rightarrow a_i = 1; \quad b_i = 0; \quad c_i = 1; \quad d_i = 0$$

3.5. Calcul du pas de temps

Un tel schéma implique que le pas de temps doit satisfaire une condition CFL (Courant, Friedrich et Lewy) donnée dans une dimension par Aziz et Settari (1979) et Zheng (1990):

$$\Delta t < Cr \min \left(\frac{\Delta x}{U_m} \right) \quad (II-56)$$

Il doit satisfaire aussi une contrainte de stabilité pour le terme de dispersion:

$$\Delta t < \frac{1}{2} \left(\frac{D_m}{\Delta x^2} \right)^{-1} \quad (\text{II-57})$$

Cr est le nombre de courant, il est inférieur à 1. Dans cette étude, on impose (Cr = 0.25). D'après la discrétisation du domaine ($\Delta x = d_p$), alors on peut trouver la relation suivante:

$$\Delta t = 0.5 \left(\frac{0.25 d_p}{U_m} + \frac{d_p^2}{2D_m} \right) \quad (\text{II-58})$$

4. Estimation des paramètres du transport

4.1. Vitesse et coefficient de dispersion dans la phase mobile

On peut calculer la vitesse et le coefficient de dispersion dans la phase mobile par les équations suivantes:

$$U_m = \Theta U / \Theta_m \quad (\text{II-59})$$

$$\left(U = \frac{4Q}{\pi \Theta D^2} \right) \quad (\text{II-60})$$

$$D_m = \Theta D_L / \Theta_m \quad (\text{II-61})$$

U: la vitesse de l'eau (m/s).

Q: le débit d'écoulement (m³/s).

D: le diamètre de la colonne (m).

D_L: le coefficient de dispersion longitudinal (m²/s).

4.2. Teneur en eau immobile

Généralement, l'estimation de la teneur en eau mobile et immobile est au moyen de l'ajustement de courbe des résultats de percée de traceur (Li et Ghodrati, 1994; Van Genuchten et Wierenga, 1977).

Quand α est assez petit pour supposer $C_{im}=0$ et C_0 (Concentration initiale) à certain temps (t) d'infiltration, l'équation approximative est obtenue:

$$\Theta_m = \Theta \frac{C}{C_m} = \Theta \frac{C}{C_0} \quad (\text{II-62})$$

$$\Theta_{im} = \Theta \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) \quad (\text{II-63})$$

Des applications de cette méthode peuvent être trouvées dans Jaynes et al. (1995).

4. 3. Coefficient du transfert de masse

Tout fluide étant visqueux, l'interface fluide-solide est tapissée d'une couche de liquide qui s'écoule en régime laminaire. Le soluté qui doit se fixer sur le solide ne peut donc traverser cette couche que par diffusion moléculaire. C'est ce qu'on appelle le transfert externe (voir figure II- 8).

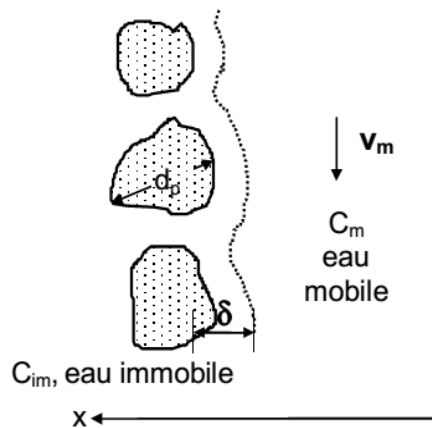


Figure II-8: Fraction d'eau immobile dans la théorie du film mince.

Le flux de transfert au sein du liquide à l'interface est donné par la loi de Fick:

$$\varphi = -D_s \frac{\delta C}{\delta x} \quad (\text{II-64})$$

Avec D_s coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau libre (Pour le naphthalène $D_s = 7.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$).

Une modélisation simple de la couche de diffusion suppose que le profil de concentration dans cette couche d'épaisseur δ est linéaire:

$$\varphi = -D_s \frac{(C_{im} - C_m)}{\delta} \quad (\text{II-65})$$

C_m est la concentration du soluté à l'interface entre le solide et la couche limite de diffusion externe.

L'égalité du flux du transfert et le soluté total accumulé dans le solide conduit à la relation suivante:

$$V_p \frac{dC_{im}}{dt} = \frac{D_s}{\delta} S_p (C_m - C_{im}) \quad (II-66)$$

Dans ce cas, le coefficient du transfert de masse entre les deux régions mobile et immobile α est donné par Sardin et al. (1991):

$$\alpha = \frac{D_s}{\delta} \cdot \frac{S_p}{V_p} \theta_{im} \quad (II-67)$$

S_p et V_p sont respectivement l'aire et le volume d'une particule de sol de diamètre d_p , et δ est l'épaisseur du film mince entourant la particule. Dans le cas de particules sphériques, $V_p/S_p = d_p/6$.

La connaissance du coefficient du transfert de masse nécessite la connaissance de l'épaisseur du film. Le génie chimique fournit de nombreuses corrélations empiriques pour calculer l'épaisseur δ du film (Nicoud et al. 1989). La plupart sont de la forme:

$$Sh = a + b Re^n Sc^p \quad (II-68)$$

Avec: Sh , Re et Sc les nombres adimensionnels de Sherwood, Reynolds et de Schmidt respectivement.

$$Sh = \frac{k_e \delta}{D_s}, \quad (II-69)$$

$$Re = \frac{\rho_f U_m d_p}{\mu_f}, \quad (II-70)$$

$$Sc = \frac{\mu_f}{\rho_f D_s} \quad (II-71)$$

k_e : la résistance externe du transfert de masse (m/s).

μ_f : la viscosité dynamique du fluide (pour l'eau à 25°C: $\mu_f = 10^{-3}$ Pa.s).

ρ_f : la masse volumique du liquide (pour l'eau :1000 kg/m³).

Les corrélations suivantes sont proposées par différents auteurs:

$$Sh = 2 + 1.8 Re^{0.5} Sc^{1/3} \quad (II-72)$$

Cette corrélation est donnée par Ranz – Levenspiel (1969) et utilisée pour:
 $10 < Re < 1000$

Wakao-Funazkri (1978) ont donné la corrélation suivante:

$$\text{Sh} = 2 + 1.1 \text{Re}^{0.6} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{II-73})$$

Elle est utilisée pour: $3 < \text{Re} < 10\,000$

Pour un nombre de Reynolds tendant vers zéro; Nelson et Galloway (1975) ont proposé la corrélation suivante:

$$\text{Sh} = \frac{1}{(1-\Theta)^{1/3}} \left(\frac{1}{(1-\Theta)^{1/3}} - 1 \right) \left(\frac{0.6^2}{2} \right) \text{ReSc}^{2/3} \quad (\text{II-74})$$

Ces corrélations montrent que le nombre de Sherwood est fonction de la vitesse du fluide, de ses propriétés physiques et du diamètre des grains.

4. 4. Etude de sensibilité des paramètres

La sensibilité des paramètres du transport a été étudiée par Gaudet (1978). Il a étudié le modèle PNE dans le cas d'un traceur inerte. Les paramètres étudiés sont: la fraction d'eau mobile (Θ_m / Θ), le coefficient de dispersion (D_m) et le coefficient de transfert de masse (α).

Gaudet (1978) a montré que:

- La fraction d'eau mobile influe sur le temps d'apparition du soluté en sortie de colonne. Plus (Θ_m / Θ) est faible, plus le soluté apparaît rapidement. On constate également que la pente des montées des courbes est inchangée lorsque la fraction d'eau mobile varie.
- Le coefficient d'échange (α) agit essentiellement sur les pentes des queues de courbes et ne change pas le temps d'apparition du soluté.
- Le coefficient de dispersion (D_m) fait principalement varier la pente des montées des courbes.

5. Calcul des moments statistiques

La courbe de percée est une distribution statistique cumulative des fractions de débit contenant les molécules ayant séjournées dans le fluide durant t et $t+\Delta t$. Comme toute distribution statistique. Les moments des courbes de percée sont rapportés par Villiermaux (1993):

➤ Le moment d'ordre un:

$$\mu_1 = \int_0^{\infty} (1 - C^*(t)) dt \quad (\text{II-75})$$

μ_1 Correspond à l'aire totale au-dessus de la courbe et représente le temps de séjour en phase solide, moyen sur l'ensemble des molécules d'adsorbant.

➤ Le moment centré d'ordre deux:

On calcule le moment centré d'ordre deux par la relation générale:

$$\sigma^2 = \int_0^{\infty} 2t(1 - C^*(t))dt - \mu_1^2 \quad (\text{II-76})$$

Pour ce calcul intégral, on utilise soit la méthode de Simpson, soit celle des trapèzes. Dans ce travail nous choisissons la dernière. Ces deux intégrales sont données sur la figure II-9:

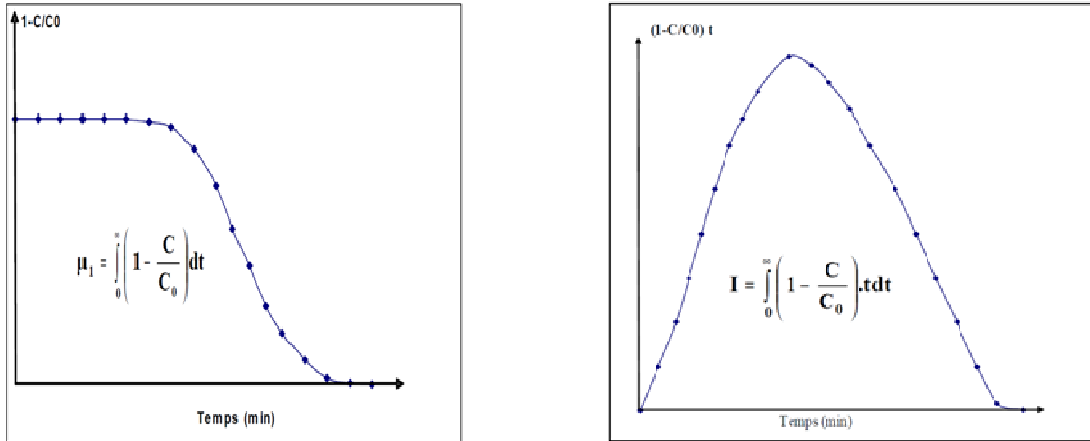


Figure II- 9 : Calcul le moment d'ordre 1 et la variance réduite.

Par la suite, on calcule les variances réduites des deux traceurs par la relation générale:

$$\sigma_i'^2 = \frac{\sigma_i^2}{\mu_{1i}^2} \quad (\text{II-77})$$

i: indice représentant le soluté (inerte ou réactif).

$\sigma_i'^2$ Représente l'étalement de la courbe de percée autour de la valeur du temps de séjour moyen. Elle dépend aussi bien des propriétés hydrodynamiques du milieu que de l'isotherme d'adsorption (Appert – Collin, 1999).

6. Calcul du coefficient de détermination (R^2) et RMSE

Dans la procédure de l'ajustement, le coefficient de détermination R^2 et RMSE (Root-Mean-Square Error) ont été employés en tant que deux critères pour refléter la qualité de la simulation. Ils sont exprimés comme suit (Shahmohammadi-Kalalagh, 2015):

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (C_i^m - C_i^e)^2}{\sum_{i=1}^n (C_i^m - \overline{C_i^m})^2} \quad (\text{II-78})$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_i^m - C_i^e)^2} \quad (II-79)$$

C_i^m , C_i^e sont les concentrations relative mesurée et estimée de la phase mobile respectivement, $\overline{C_i^m}$ représente la moyenne des concentrations C_i^m et n est le nombre de mesure.

7. Description de l'organigramme

L'algorithme de résolution du modèle PNE est présenté dans la figure II-10.

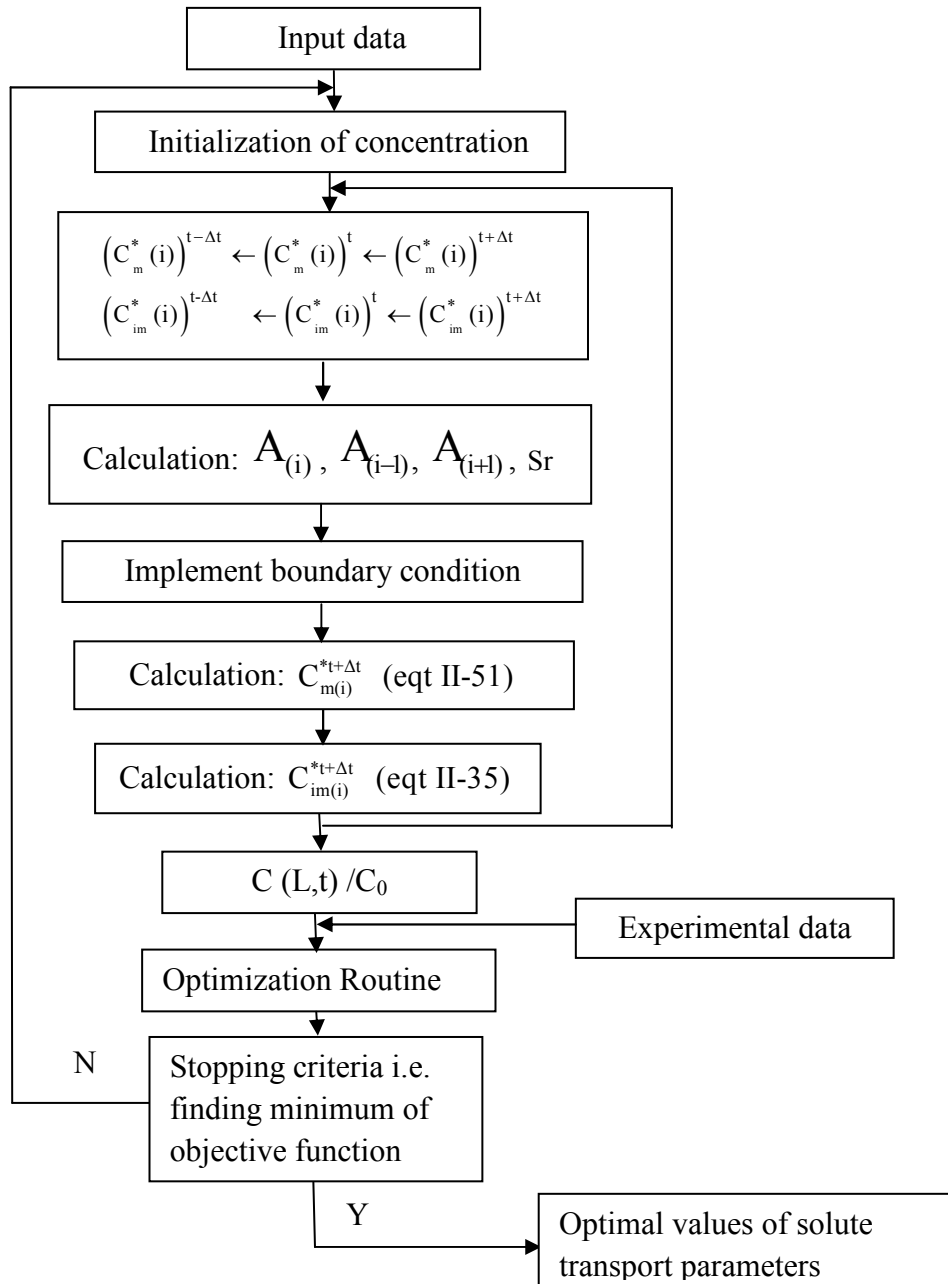


Figure II- 10: Organigramme du modèle.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthode de résolution ensuite les différentes corrélations pour l'estimation des paramètres du transport. Le code qui a été élaboré nous permet de simuler les courbes de percée numériques à travers un milieu poreux, soit pour un traceur inerte (DTS) (étude de l'hydrodynamique) soit pour un traceur réactif (DTR).

CHAPITRE III

METHODES D'OPTIMISATION

1. Introduction

L'application du modèle PNE nécessite l'estimation de trois paramètres (θ_{im}), la teneur en eau immobile, (α), le coefficient de transfert de masse entre les eaux mobiles et immobiles, et le coefficient de dispersion dans l'eau mobile (D_m). Pour la plupart des applications, ces trois paramètres sont difficiles à estimer. Il convient d'obtenir de tels paramètres sur la base de méthodologies expérimentales. Par conséquent, ces paramètres doivent être optimisés en utilisant des méthodes inverses des concentrations de soluté à la sortie de la colonne en fonction du temps (Selim et Ma, 1998). Les méthodes inverses appliquées sur les courbes de percée des solutés sont généralement utilisées pour estimer les valeurs des paramètres (Van Genuchten, 1981).

À ce jour, différentes techniques d'optimisation globale ont été rapportées pour la modélisation du transport de soluté, y compris une variété de méthodes d'optimisation globale stochastique. A titre d'exemple, l'algorithme génétique (GA), le recuit simulé (SA), la recherche tabu (TS), l'algorithme des abeilles (BA) et l'approche équimarginale successive (SEA) ont été signalés comme des méthodes d'optimisation prometteuses (Masciopinto et Passarella, 2018) et peuvent être utilisées pour les calculs de transport de soluté. En particulier, Giacobbo et al. (2002) ont étudié le transport de contaminants à travers un milieu saturé monodimensionnel à trois couches par une solution numérique de l'équation de dispersion d'advection et ont appliqué GA pour évaluer le coefficient de dispersion hydrodynamique et la vitesse du fluide. Leurs résultats indiquent que la méthode est capable d'estimer les valeurs des paramètres avec précision.

2. Problèmes d'optimisation

La résolution des problèmes d'optimisation est utilisée dans un grand nombre de domaines en génie des procédés (Ostrovsky et al., 1990). A l'origine, ce sont les militaires qui se sont intéressés à ces questions au cours de la seconde guerre mondiale. C'était en fait un nouveau domaine de recherche en mathématiques appliquées qui a vu le jour avec la recherche opérationnelle. Le développement de l'informatique a ouvert de nouveaux horizons

à la résolution de ces problèmes, et a permis un élargissement massif des champs d'application de ces techniques. La résolution d'un problème d'optimisation est un problème complexe, car de nombreux facteurs interviennent et interagissent entre eux. Néanmoins, l'optimisation appliquée au domaine de génie des procédés permet de résoudre des problèmes qui étaient insolubles auparavant et aboutit souvent à des solutions originales.

Dans ce chapitre, nous présentons différentes méthodes de résolution. L'ensemble de ces méthodes est tellement vaste qu'il est impossible de tout exposer. Ainsi, nous présentons les principales méthodes de résolution.

3. Eléments d'optimisation

L'optimisation est une des mathématiques consacrée à l'étude du (ou des) minimum(s)/maximum(s) d'une fonction à une ou plusieurs variables sur un certain domaine de définition, de l'étude de leur existence à leur détermination, en général par la mise en œuvre d'un algorithme et par suite un programme. Pour mener à bien une opération, plusieurs éléments sont indispensables et conditionnent la solution trouvée. La figure III-1 présente les quatre éléments essentiels à la résolution d'un problème d'optimisation.

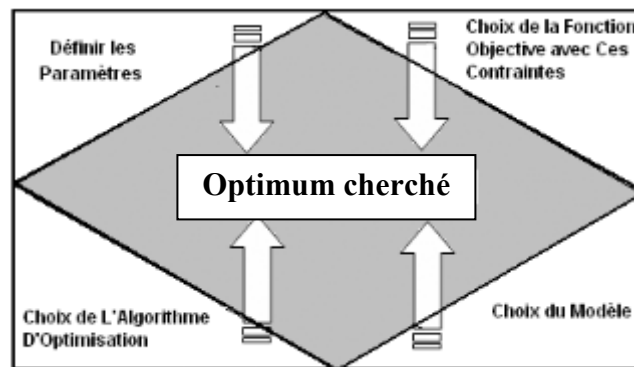


Figure III- 1: Eléments indispensables d'optimisation (Bouri, 2007).

En général, un grand nombre de paramètres sont indispensables, il faut être capable de définir les paramètres utiles à l'optimisation. Certains paramètres ont une influence sur la fonction choisie, d'autres pas. Etant donné le coût des simulations, seuls les paramètres influant sont à retenir:

Une fonction objective: Elle définit l'objectif à atteindre. La définition de cette fonction est en fait un problème délicat, car il est formulé en un problème d'optimisation par

l'intermédiaire de la fonction objective. C'est elle qui est au centre de l'optimisation, c'est donc elle dont dépend la pertinence de la solution.

Un modèle: Il est indispensable que le modèle soit précis, robuste et malléable du système étudié. Il doit être également utilisable sur un domaine d'étude le plus large possible.

Un algorithme d'optimisation: Il permet de trouver la solution. Différentes méthodes d'optimisation existent et en sont présentées.

4. Caractéristiques

4.1. Sensibilité et robustesse d'une méthode d'optimisation

La méthode d'optimisation est conditionnée par des paramètres de contrôle et des conditions initiales (valeurs initiales des variables de conception, valeurs initiales des paramètres de contrôle,...etc.). Elle peut être caractérisée selon les étapes illustrées en figure III- 2.

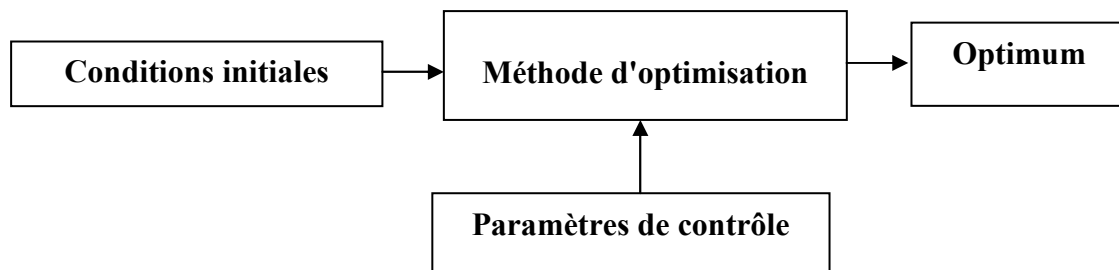


Figure III- 2 : Étapes de résolution d'un problème d'optimisation.

L'efficacité d'une méthode d'optimisation est liée à la sensibilité et à la robustesse par rapport aux paramètres de contrôle et aux conditions initiales. Lorsque les variables de conception doivent prendre une valeur bien précise pour que la méthode de résolution converge vers l'optimum d'une fonction donnée, la méthode est dite sensible aux conditions initiales. Une méthode d'optimisation est robuste si pour une même valeur des paramètres de contrôle et des conditions initiales, elle est capable de trouver l'optimum de fonctions très différentes. Une méthode parfaite devrait être totalement insensible aux conditions initiales et aux variables de conception et converger vers l'optimum quelles que soient la fonction objective et les contraintes.

4. 2. Opérateurs de recherche fondamentaux

La recherche de l'optimum d'une fonction est généralement réalisée à l'aide de deux opérateurs fondamentaux: l'exploration et l'exploitation. L'exploration permet une localisation imprécise de l'optimum global alors que l'exploitation affine cette solution en augmentant la précision de l'optimum. Le succès et l'efficacité d'une technique de résolution dépendent la plupart du temps d'un compromis entre l'exploration et l'exploitation. Certaines méthodes toutefois n'utilisent qu'un seul de ces opérateurs pour parvenir à l'optimum. Ainsi, les méthodes déterministes, exploitant les dérivées de la fonction objective et des contraintes pour atteindre rapidement et précisément le minimum local le plus proche du point de départ, privilégient l'exploitation au détriment de l'exploration.

Tout algorithme d'optimisation doit utiliser ces deux stratégies pour trouver l'optimum global: l'exploration pour la recherche de régions inexplorées de l'espace de recherche, et l'exploitation pour exploiter la connaissance acquise aux points déjà visités et ainsi trouver des points meilleurs. Ces deux exigences peuvent paraître contradictoires mais un bon algorithme de recherche doit trouver le bon compromis entre les deux. Une recherche purement aléatoire est bonne pour l'exploration mais pas pour l'exploitation alors que la recherche dans le voisinage est une bonne méthode d'exploitation mais pas d'exploration.

5. Classification des méthodes d'optimisation

Sachant que ces méthodes, en général, exécutent une recherche itérative de la solution optimale, nous nous contentons de proposer un classement basé sur le principe de cette recherche, ainsi nous distinguons quatre groupes de méthodes (voir figure III- 3):

- Déterministes
- Stochastiques
- Heuristiques
- Hybrides

La recherche menée par les méthodes déterministes est guidée par des critères mathématiques et analytiques, tandis que pour les méthodes stochastiques, une partie de la recherche est conduite de façon aléatoire. Quant aux méthodes heuristiques, la recherche est réalisée en suivant certaines règles empiriques, celles-ci simulant la «stratégie humaine» de prise de décision.

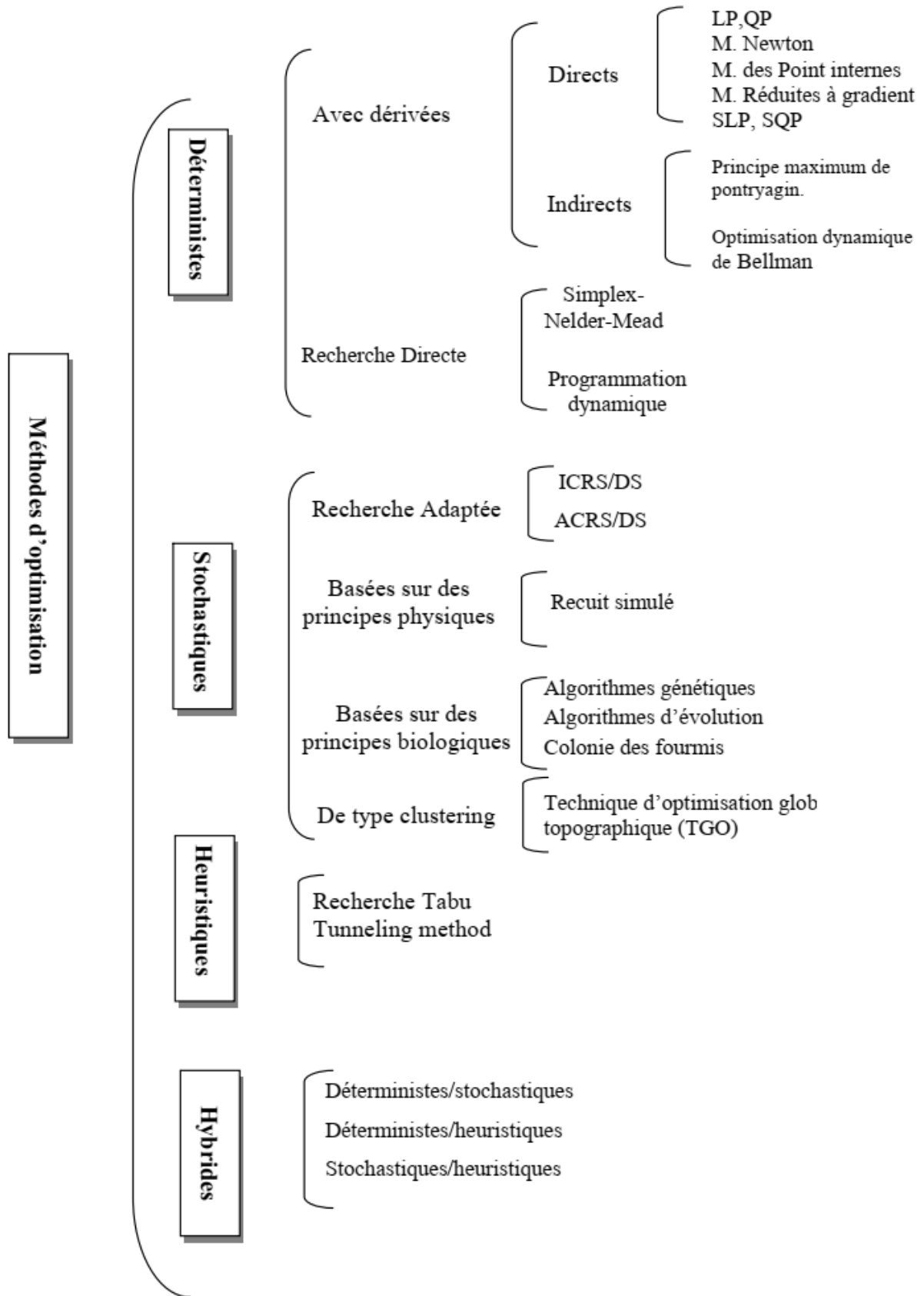


Figure III- 3: Classement des méthodes numériques appliquées aux problèmes d'optimisation (Merzougui, 2013).

5.1. Méthodes déterministes

Ces méthodes se subdivisent selon l'utilisation, ou non, de dérivées partielles du critère et des contraintes pour déterminer la direction de la recherche. Il y a donc deux groupes: les méthodes utilisant des dérivées et les méthodes de recherche directe.

5.1.1. Méthodes de recherche utilisant les dérivées

Ces méthodes commencent le calcul avec un point spécifié par l'utilisateur (point d'initialisation). La solution optimale est ensuite recherchée, de façon itérative, en suivant la direction estimée à l'aide du gradient (par exemple en suivant la pente la plus prononcée).

Ces méthodes de recherche sont de nature locale, c.à.d. qu'elles convergent vers une solution proche du point d'initialisation du calcul. Cette caractéristique est acceptable pour des problèmes convexes (un seul optimum est possible), dans ce cas la convergence est faite de manière rapide et exacte (Wozny et Li, 2000).

Selon la stratégie de résolution, ces méthodes sont divisées en deux groupes: directs et indirects. Les uns calculent directement le point optimal, tandis que les autres résolvent le problème posé par la satisfaction des conditions nécessaires d'optimalité.

5.1.2. Méthodes indirectes basées sur les dérivés

Une solution candidate est optimale si celle-ci satisfait aux conditions nécessaires d'optimalité. Les méthodes indirectes expriment ces conditions nécessaires sous forme d'un système d'équations mathématiques pour, ensuite, les résoudre. Dans ce groupe se trouvent, par exemple, les méthodes basées sur le principe maximum de Pontryagin (Pontryagin, 1962) et l'optimisation dynamique de Bellman (Wozny et Li, 2000, Biegler, 2002). Ces méthodes peuvent gérer des contraintes linéaires. Si les variables d'état initial et final sont spécifiées dans le problème, c.à.d. un problème à deux frontières ou limites, le calcul peut être réalisé suivant différentes approches (Cervantes et Biegler, 1999).

5.1.3. Méthodes directes basées sur les dérivées du critère

En général, ces méthodes utilisent le gradient du critère pour déterminer la direction de recherche, ou bien la matrice des dérivées secondes pour calculer un nouveau point dont le critère d'optimisation est évalué. Cette démarche se poursuit de manière itérative tant que de meilleures solutions sont trouvées. Le calcul s'arrête si la méthode converge vers une solution ou si elle atteint un nombre maximal d'itérations.

La programmation quadratique séquentielle, les méthodes de Newton, les méthodes de point interne (interior-points methods), les méthodes de projection des gradients (gradientprojection methods) et les méthodes à gradient réduit (reduced gradient methods), sont des méthodes directes.

En amont du calcul, le problème doit être dûment posé sous la forme d'un problème de programmation non-linéaire. Une pratique courante est de discrétiser le problème, pour le résoudre ensuite par programmation quadratique séquentielle (SQP): Le calcul débute par la proposition des conditions d'initialisation, pour lesquelles le modèle dynamique est intégré, ensuite le critère d'optimisation et les contraintes sont évaluées (à des points fixes). Puis, une méthode d'optimisation est utilisée pour calculer les nouveaux paramètres. Le calcul est réalisé de façon itérative jusqu'à l'obtention de la meilleure solution (Pushpavanam, 1998). Selon le niveau de discrétisation du problème originel, ces méthodes peuvent suivre une approche séquentielle ou une approche simultanée de résolution. Certains auteurs (Wozny et Li, 2000) utilisent le terme «programmation quadratique successive» évitant ainsi la possible confusion avec le type d'approche utilisé.

- Dans l'approche séquentielle, seules les variables de décision (U) sont discrétisées, la recherche se fait dans l'espace des commandes et que le modèle est simulé en boucle interne. Cette technique est équivalente à la méthode de paramétrisation des variables de commande (control vector parametrisation method, CVPM) présentée dans les travaux de Balsa-Canto (Balsa-Canto, 2002) et de Zorrilla (Zorrilla, 2003). Ces auteurs utilisent cependant une méthode stochastique pour calculer l'optimum.
- Dans l'approche simultanée (ou de transcription directe), les variables de contrôle (U), comme les variables d'état (X) sont discrétisées, ce qui donne un problème à grande échelle. Les stratégies de solution de cette formulation sont citées par Biegler (2002). Le problème d'optimisation et le modèle sont ainsi couplés, et le problème n'est résolu qu'une seule fois.

Le multiple *shooting* est un pont entre ces deux approches: toutes les variables (de contrôle et d'état) sont discrétisées, le temps est divisé par des petits intervalles et les modèles dynamiques sont intégrés séparément pour chaque élément du temps. Les variables de commande sont traitées de la même manière que pour l'approche séquentielle, mais des contraintes d'égalité sont ajoutées, entre chaque couple d'éléments du temps, pour assurer la continuité des valeurs des variables d'état.

5.1. 4. Méthodes de recherche directe

Ces méthodes sont basées sur la comparaison des évaluations du critère pour différentes solutions, elles peuvent être appliquées à des problèmes non-dérivables ou possédants des discontinuités. Gill et al. (1981) insistent sur le fait que ces méthodes doivent être applicables en dernier recours car, en dépit de leur simplicité, elles réclament un grand temps de calcul (qui augmente exponentiellement avec le nombre des variables) et la convergence à la solution optimale n'est pas toujours assurée. Or, les méthodes basées sur les dérivées sont plus rapides et fiables.

- La méthode simplex (méthode «polytope») est l'une des méthodes les plus utilisées. Elle génère une séquence de solutions par déplacement d'un ensemble de $n+1$ points (déterminant les coins d'un polytope) dans un espace de dimension n . A chaque itération une nouvelle solution remplace le plus mauvais des $n+1$ points.
- La programmation dynamique agit sur un autre principe: celle-ci définit les trajectoires (de chaque variable de décision) à travers un ensemble de coordonnées intervalle (de temps) – degré d'action. Le problème est résolu en choisissant les meilleures combinaisons des variables d'action, en remontant dans le temps. Un inconvénient de cette méthode est le temps de calcul: celui-ci augmente exponentiellement avec le nombre de variables de décision et leur niveau de discrétisation. Luus et al. (1999) utilisent une stratégie de diminution progressive de l'espace de recherche afin de réduire le temps de calcul.

5.2. Méthodes stochastiques

Ces méthodes se caractérisent par l'évaluation d'une solution candidate choisie au hasard dans l'univers de recherche. En suivant le classement proposé par Banga et al. (2003), elles se divisent en méthodes de recherche stochastique dirigée, celles basées sur des principes biologiques ou physiques, et les méthodes du type clustering. Des références sur leur principe de calcul, ainsi que diverses applications industrielles sont données dans le même travail. En général, le calcul débute en utilisant des valeurs arbitraires (souvent choisies au hasard) et la recherche continue jusqu'à la satisfaction d'une condition d'arrêt: soit le maximum d'itérations est atteint, soit il n'a pas de progrès significatif d'une itération à l'autre. Certaines de ces méthodes (algorithmes génétiques et évolutifs) évaluent plusieurs candidats en parallèle pour, ensuite, générer un nouvel espace de recherche proche des meilleures solutions. Ceci, ajouté au caractère aléatoire de la recherche, augmente la probabilité de trouver l'optimum global. La localisation de l'optimum global n'est jamais garantie en un

nombre fini d'itérations. Néanmoins, dans la pratique, il est suffisant de trouver une solution satisfaisante dans le temps de calcul.

5.2. 1. Méthodes de recherche stochastique dirigée

Ces méthodes ont été développées dans le domaine de mathématique appliquée. Dans ce domaine, Carrasco et Banga (1997) présentent deux méthodes basées sur la paramétrisation du vecteur de contrôle, suivi par une recherche stochastique de l'optimum (Integrated Controlled Random Search for Dynamic Systems, ICRS/DS et Adaptive Randomly Directed Search for Dynamic Systems, ARDS/DS). La recherche est dirigée par des paramètres qui contrôlent le pas de recherche initiale, la réduction progressive de l'espace de recherche et la convergence à l'optimum. Les solutions candidates sont générées à travers d'une fonction gaussienne.

5.2. 2. Méthodes inspirées sur des comportements biologiques

Les algorithmes génétiques (de façon plus générale: algorithmes d'évolution) sont basés sur des principes de sélection naturelle (d'après Darwin): les espèces s'adaptent, de génération en génération, à leur environnement à travers l'acquisition, la sélection et la conservation de certaines caractéristiques. De manière similaire, ces méthodes génèrent itérativement de meilleures solutions en imitant des mécanismes de reproduction, de mutation et de survie. Différentes stratégies sont utilisées pour diminuer le temps de calcul et faciliter la convergence, par exemple, la diminution de l'espace de recherche lorsqu'on s'approche de la solution optimale, l'utilisation des fonctions de pénalisation pour accélérer la convergence, ou bien l'utilisation d'un taux de mutation proportionnel à la qualité de la solution. Le principe de calcul des algorithmes génétiques sera abordé dans la prochaine section. Une autre méthode qui utilise des principes biologiques est l'optimisation du type colonie des fourmis.

5.2. 3. Méthodes du type clustering

Ces méthodes dérivent des procédures d'initialisation multiple: de nombreuses recherches sont réalisées en partant de divers points, distribués dans toute la région d'optimisation, pour obtenir un ensemble des optima locaux dont la meilleure solution sera sélectionnée. Mais les méthodes du type clustering sont plus performantes car elles évitent la détermination répétée des mêmes solutions locales, en suivant la procédure suivante:

- Prélèvement des points dans la région d'intérêt;

- Groupement des points qui donnent le même optimum local;
- Utilisation d'une technique de clustering pour reconnaître ces groupes ultérieurement (par exemple les points au voisinage des optima locaux).

Ainsi, une fois chaque cluster identifié, on peut effectuer une seule recherche locale. On détermine ainsi l'ensemble des solutions locales pour enfin sélectionner l'optimum global. Avec cette technique le temps de calcul est court et la probabilité de trouver l'optimum global est supérieure. A partir de cette technique présentée par Becker et Lago, d'autres méthodes ont été conçues, comme la technique d'optimisation globale topographique (TGO, topographical global optimization).

5.2. 4. Méthodes inspirées des principes physiques

Ces méthodes sont basées sur des phénomènes physiques. La méthode la plus connue est le recuit simulé (simulate annealing, SA) qui recrée, par simulation, le phénomène de cristallisation des solides fondus au cours d'une diminution lente de la température: dans ces conditions les atomes adoptent la configuration la plus stable pendant la formation des cristaux.

5.3. Méthodes heuristiques

Ces méthodes utilisent des règles de décision qui sont la transcription de certaines stratégies de recherche «intelligente» humaine. Par exemple, la recherche Tabu (Tabu search) est une sorte de méthode de recherche de voisinage. Le calcul débute par la recherche de la meilleure solution au voisinage d'un point d'initialisation. Cette quête continue, en prenant la dernière solution comme nouveau point de départ, autant de fois qu'il soit nécessaire. Au cours du calcul, la méthode adopte des stratégies «intelligentes» pour perfectionner sa recherche, par exemple:

- L'interdiction de tester plusieurs fois la même solution,
- La désignation des solutions plus ou moins prometteuses,
- La recherche plus poussée au voisinage des solutions prometteuses,
- L'interdiction de négliger une région de recherche, etc.

Un autre exemple des méthodes heuristiques est les algorithmes tunneling (tunneling algorithms).

5.4. Méthodes hybrides

Le mode d'hybridation qui semble le plus fécond concerne la combinaison entre les méthodes de voisinage et l'approche d'évolution. L'idée essentielle de cette hybridation consiste à exploiter pleinement la puissance de recherche de méthodes de voisinage et de recombinaison des algorithmes évolutifs sur une population de solutions.

Alors que de plus en plus de travaux sont réalisés en utilisant des méthodes hybrides (stochastique/déterministe) dans le but de réaliser une recherche globale. Cette dernière est accomplie par des méthodes stochastiques, suivie par une recherche locale (typiquement déterministe) autour de l'optimum global. Par exemple, on peut trouver dans la bibliographie des stratégies *branch and bound* / stochastiques, recuit simulé / optimisation locale, algorithmes génétiques / programmation quadratique séquentielle, ou bien stochastique programmation dynamique.

6. Méthodologie de travail

Ce chapitre est consacré à l'élaboration d'une stratégie d'optimisation, pour la détermination des paramètres du transport des modèles numérique (ADE et PNE) ainsi prédit les concentrations des solutés.

Dans ce but, les concentrations des solutés seront optimisées par des méthodes numériques basées sur:

- 1- la méthode de levenberg-Marquardt (LM);
- 2- la méthode de recuit simulé (Simulated Annealing, SA);
- 3- l'algorithme génétique (Genetic Algorithm, GA);
- 4- les méthodes hybrides (SA-LM, GA-LM).

6.1. Algorithme de Levenberg-Marquardt (LM)

L'algorithme de Levenberg-Marquardt (Marquardt, 1963) est une régularisation de la méthode de Gauss-Newton. Un paramètre de régularisation est mis à jour à chaque itération et contrôle indirectement la taille de l'étape, ce qui rend Gauss-Newton globalement convergent. La méthode de Levenberg-Marquardt a été développée spécialement pour traiter le déficit de rang de $J_F(x^j)$ et pour fournir une stratégie de mondialisation pour Gauss-Newton. Il résout à chaque itération un sous-problème de la forme suivante:

$$\min_{s \in \mathbb{R}^n} m_j(x^j + s) = \frac{1}{2} \|F(x^j) + J_F(x^j)s\|^2 + \frac{1}{2} \gamma_j^2 \|s\|^2 = \frac{1}{2} \left\| \begin{pmatrix} F(x^j) \\ 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} J_F(x^j) \\ \gamma_j I \end{pmatrix} s \right\|^2 \quad (\text{III-1})$$

Où γ_j est un paramètre de régularisation choisi de manière appropriée. Plusieurs stratégies ont été développées pour mettre à jour γ_j . Ce dernier sous-problème est le même que le sous-problème de Gauss-Newton (Bergou, 2014) pour lequel nous ajoutons un terme de régularisation $\frac{1}{2} \gamma_j^2 \|s\|^2$. Ce terme contrôle la direction de minimisation et la longueur du pas.

$$\nabla m_j(x^j + s) = \left(J_F(x^j)^T J_F(x^j) + \gamma_j^2 I \right) s + J_F(x^j)^T F(x^j)$$

$$\nabla^2 m_j(x^j + s) = J_F(x^j)^T J_F(x^j) + \gamma_j^2 I$$

Si $\gamma_j > 0$ alors $\nabla^2 m_j(x^j + s)$ est définitivement positif, donc la solution unique du sous-problème (III-1) est la solution de:

$$\left(J_F(x^j)^T J_F(x^j) + \gamma_j^2 I \right) s = -J_F(x^j)^T F(x^j) \quad (\text{III-2})$$

La méthode de Levenberg-Marquardt (Conn, 2000) peut être considérée comme un précurseur de la méthode des régions de confiance dans le sens où elle cherche à déterminer quand l'étape de Gauss-Newton est applicable (auquel cas le paramètre de régularisation est mis à zéro) ou quand il doit être remplacé par un gradient plus lent mais plus sûr ou une étape de descente la plus raide (correspondant à un paramètre de régularisation suffisamment grand). La comparaison avec les régions de confiance peut également être établie en regardant le carré du paramètre de régularisation comme le multiplicateur de Lagrange d'un sous-

problème de région de confiance de la forme $\min_{s \in \mathbb{R}^n} \frac{1}{2} \|F(x^j) + J_F(x^j)s\|^2$ s.t. $\|s\| \leq \delta_j$, et en fait,

il a été suggéré par Moré (1977) de mettre à jour le paramètre de régularisation γ_j de manière similaire au rayon de région de confiance δ_j . À cet effet, on considère le rapport entre la réduction réelle $f(x^j) - f(x^j + s^j)$ atteinte dans la fonction objective et la réduction

$m_j(x^j) - m_j(x^j + s^j)$ prédite par le modèle, donnée par:

$$\rho_j = \frac{f(x^j) - f(x^j + s^j)}{m_j(x^j) - m_j(x^j + s^j)} \quad (\text{III-3})$$

Ensuite, si ρ_j est supérieur à une petite constante donnée, le pas est accepté et γ_j est éventuellement diminué (correspondant à « δ_j est éventuellement augmenté»). Sinon, l'étape

est rejetée et γ_j est augmentée (correspondant à ' δ_j est diminué'). L'algorithme suivant donne le pseudo-code de la méthode Levenberg-Marquardt.

Algorithm de Levenberg-Marquardt

Initialisation

Choisissez les constantes $\eta_1 \in (0, 1)$, $\gamma_{\min} > 0$ et $\lambda > 1$. Sélectionnez x_0 et $\gamma_0 \geq \gamma_{\min}$.

Pour $j = 0, 1, 2, \dots$

1. Résolvez (ou résolvez approximativement) (III-1), et que s_j désigne une telle solution.

$$2. \text{ Calculez } \rho_j = \frac{f(x^j) - f(x^j + s^j)}{m_j(x^j) - m_j(x^j + s^j)}$$

Si $\rho_j \geq \eta_1$, alors on règle $x^{j+1} = x^j + s^j$ et

$$\gamma_{j+1} = \max(\gamma_j, \gamma_{\min}).$$

Sinon, définissez $x^{j+1} = x^j$ et

$$\gamma_{j+1} = \lambda \gamma_j.$$

Cet algorithme permet une convergence globale sans tenir compte du point de départ des itérations, au prix d'une évaluation de fonction supplémentaire par itération.

6.2. Algorithmes Génétiques (GA)

Les algorithmes génétiques appartiennent à une famille d'algorithmes appelés stochastiques dont le but est d'obtenir une solution approchée (Martello, 1999), en un temps correct, à un problème d'optimisation, lorsqu'il n'existe pas de méthode exacte pour le résoudre. Les algorithmes génétiques utilisent la notion de sélection naturelle développée par le scientifique Charles Darwin au XIX^{ème} siècle.

Dans cette théorie, une population d'individus évolue grâce au mécanisme de la reproduction sexuée. Les individus les plus adaptés à leur milieu se reproduisent plus que les autres, favorisant les caractères les plus adaptés. Ainsi une girafe avec un cou plus long que les autres aura accès à plus de nourriture, et aura donc plus de chances de survivre et de se reproduire. Ses descendants auront un cou plus long, et en moyenne la population de girafe aura un cou plus long.

L'utilisation d'algorithmes génétiques dans la résolution de problèmes est à l'origine des recherches de John Holland dès 1960 (Merzougui, 2013). La nouveauté introduite a été la prise en compte de l'opérateur de croisement en complément des mutations, et c'est cet opérateur qui permet le plus souvent de se rapprocher de l'optimum d'une fonction en

combinant les gènes contenus dans les différents individus de la population (Jin-Kao Hao, 1999).

6.2. 1. Principe

Les algorithmes génétiques classiques introduits par Holland (Merzougui, 2013) s'appuient fortement sur un codage universel sous forme de chaînes 0/1 de longueur fixe et un ensemble d'opérateurs génétiques: les sélections, les croisements ou recombinaison et les mutations. Un individu sous ce codage, appelé un chromosome, représente une configuration du problème. Les opérateurs «génétiques» sont définis de manière à opérer aléatoirement sur un ou deux individus sans aucune connaissance sur le problème.

La génétique a mis en évidence l'existence de plusieurs opérateurs au sein d'un organisme donnant lieu au brassage génétique. Ces opérations interviennent lors de la phase de reproduction lorsque les chromosomes de deux organismes fusionnent.

Ces opérations sont imitées par les algorithmes génétiques afin de faire évoluer les populations de solutions de manières progressives.

6.2. 2. Opérateur des algorithmes génétiques

Les différents opérateurs des algorithmes génétiques sont décrits brièvement dans cette section:

6.2. 1. 1. Sélections

Pour déterminer quels individus sont plus enclins à obtenir les meilleurs résultats, une sélection est opérée. Ce processus est analogue à un processus de sélection naturelle, les individus les plus adaptés gagnent la compétition de la reproduction tandis que les moins adaptés meurent avant la reproduction, ce qui améliore globalement l'adaptation. Il existe plusieurs techniques de sélection, les principales sont:

- 1- Sélection par rang,
- 2- Probabilité de sélection proportionnelle à l'adaptation,
- 3- Sélection par tournoi,
- 4- Sélection uniforme.

6.2. 1. 2. Croisements ou recombinaison

Lors de cette opération, deux chromosomes s'échangent des parties de leurs chaînes, pour donner de nouveaux chromosomes. Ces croisements peuvent être simples ou multiples.

Dans le premier cas, les deux chromosomes se croisent et s'échangent des portions d'ADN en un seul point. Dans le deuxième cas, il y a plusieurs points de croisement. Pour les algorithmes génétiques, c'est cette opération qui est prépondérante. Sa probabilité d'apparition lors d'un croisement entre deux chromosomes est un paramètre de l'algorithme génétique. En règle générale, on fixe la proportion d'apparition à 0.8.

6.2. 1. 3. Mutations

D'une façon aléatoire, un gène peut, au sein d'un chromosome être substitué à un autre. De la même manière que pour les croisements, on définit ici un taux de mutation lors des changements de populations qui est généralement compris entre 0.001 et 0.01. Il est nécessaire de choisir pour ce taux une valeur relativement faible de manière à ne pas tomber dans une recherche aléatoire et conserver le principe de sélection et d'évolution. La mutation sert à éviter une convergence prématurée de l'algorithme.

6.2. 1. 4. Codage

Pour les algorithmes génétiques, un des facteurs les plus importants, si ce n'est le plus important, est la façon dont sont codés les solutions, c'est-à-dire les structures de données qui coderont les gènes.

a) Codage binaire

Le principe est de coder la solution selon une chaîne de bit. Ce type de codage est le plus utilisé car il présente plusieurs avantages (Jin-Kao Hao, 1999). Il existe au moins un côté négatif qui fait que d'autres existent. Ce codage est peu naturel par rapport à un problème donné.

b) Codage à caractère multiple

Ce type de codage est plus naturel que le codage binaire. Il est utilisé dans de nombreux cas poussés (Jin-Kao Hao, 1999).

c) Codage sous forme d'arbre

Ce codage utilise une structure arborescente avec une racine de laquelle peuvent être issus un ou plusieurs fils. Un de leurs avantages est qu'ils peuvent être utilisés dans le cas de problèmes où les solutions n'ont pas une taille finie. Les arbres de tailles quelconques peuvent être formés par le biais de croisement et de mutations.

Le problème de ce type de codage est que les arbres résultants sont souvent difficiles à analyser et que l'on peut se retrouver avec des arbres dont la taille est importante. Pour le

choix du type de codage, il suffit de choisir celui qui semble le plus naturel en fonction du problème à traiter et développer ensuite l'algorithme de traitement. Bien que les algorithmes génétiques soient considérés aujourd'hui comme une méthode d'optimisation, l'objectif initial consistait à concevoir des systèmes d'apprentissage généraux, robustes et adaptatifs, applicables à une large classe de problèmes. L'universalité d'un tel algorithme pose évidemment des problèmes d'efficacité en pratique. En effet, en tant que méthode d'optimisation, un algorithme génétique classique se base uniquement sur des opérateurs «aveugles». Une autre voie intéressante pour améliorer l'efficacité des algorithmes génétiques consiste à combiner le cadre génétique avec d'autres méthodes de résolution (Dorigo, 1992).

L'algorithme génétique général est présenté sur la figure III- 4.

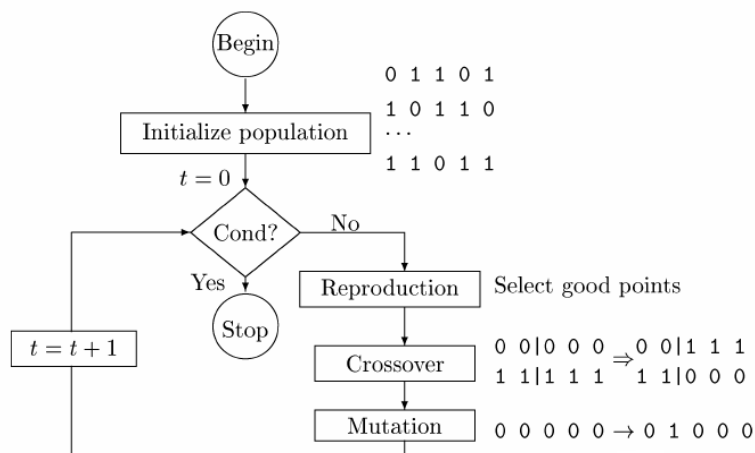


Figure III- 4: Organigramme générale de l'algorithme génétique (Hassiene, 2007).

6.3. Recuit simulé (Simulated Annealing, SA)

La méthode du recuit simulé est une généralisation de la méthode Monte-Carlo; son but est de trouver une solution optimale pour un problème donné. Elle a été mise au point par trois chercheurs de la société IBM: S. Kirkpatrick, C.D. Gelatt et M.P. Vecchi en 1983, et indépendamment par V. Cerny en 1985 à partir de l'algorithme de Metropolis; qui permet de décrire l'évolution d'un système thermodynamique (Metropolis et al., 1953).

La méthode du recuit simulé est basée sur un processus très utilisé en métallurgie pour obtenir un alliage sans défaut, ce processus est appelé «le recuit».

On commence d'abord par chauffer le métal jusqu'à une certaine température où il devient liquide (les atomes peuvent donc circuler librement). Après avoir atteint ce stade, on abaisse la température très lentement de sorte à obtenir un solide (Olivier François, 2001). Si cette baisse de température est brusque on obtient alors du verre; si au contraire cette baisse de température est très lente (laissant aux atomes le temps d'atteindre l'équilibre statistique),

nous obtiendrons des structures de plus en plus régulières, jusqu'à atteindre un état d'énergie minimale correspondant à la structure parfaite d'un Crystal, on dit alors que le système est « gelé ». Au cas où cet abaissement de température ne se ferait pas assez lentement, il pourrait apparaître des défauts. Il faudrait alors les corriger en réchauffant de nouveau légèrement la matière de façon à permettre aux atomes de retrouver la liberté de mouvement, leur facilitant ainsi un éventuel réarrangement conduisant à une structure plus stable (Olivier François, 2001). Tout nouvel état est obtenu en faisant subir un déplacement infinitésimal aléatoire à un atome quelconque. Soit ΔE la différence d'énergie occasionnée par une telle perturbation. Le nouvel état est accepté si l'énergie du système diminue ($\Delta E < 0$). Dans le cas contraire ($\Delta E = 0$), il est accepté avec une certaine probabilité:

$$\text{Prob}(\Delta E, T) = \exp(-\Delta E / k_B \cdot T) \quad (\text{III-4})$$

T est la température du système et k_B une constante physique connue sous le nom de constante de Boltzmann.

A chaque étape, l'acceptation d'un nouvel état dont l'énergie n'est pas inférieure à celle de l'état courant est décidée en générant de manière aléatoire un nombre $q \in [0,1[$. Si q est inférieur ou égal à $\text{prob}(\Delta E, T)$, alors le nouvel état est accepté. Autrement l'état courant est maintenu. Metropolis et al. (1953) ont montré que l'utilisation répétée d'une telle règle fait évoluer le système vers un état d'équilibre thermique (Aarts et Korst, 1988).

6.3. 1. Algorithme de Metropolis

Dans l'algorithme de Metropolis, on part d'une configuration donnée, et on lui fait subir une modification aléatoire. Si cette modification fait diminuer la fonction objective (ou énergie du système), elle est directement acceptée ; Sinon, elle n'est acceptée qu'avec une probabilité égale à $\exp(\Delta E / T)$, cette règle est appelée critère de Metropolis (Metropolis et al., 1953).

6.3. 2. Algorithme du recuit simulé

Le recuit simulé applique itérativement l'algorithme de Metropolis, pour engendrer une séquence de configurations qui tendent vers l'équilibre thermodynamique (Brooks et Morgan, 1995; Kirkpatrick et al., 1983):

- 1) Choisir une température de départ $T=T_0$ et une solution initiale $S=S_0$;
- 2) Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle;
- 3) Comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis;

- 4) Répéter 2 et 3 jusqu'à ce que l'équilibre statistique soit atteint;
- 5) Décroître la température et répéter jusqu'à ce que le système soit gelé.

Dans un premier temps, T étant généralement choisi très grand, beaucoup de solutions même celles dégradant la valeur de la fonction objective sont acceptées, et l'algorithme équivaut à une visite aléatoire de l'espace des solutions. Mais à mesure que la température baisse, la plupart des solutions augmentant l'énergie sont refusés, et l'algorithme se ramène à une amélioration itérative classique.

À température intermédiaire, l'algorithme autorise de temps en temps des transformations qui dégradent la fonction objective. Il laisse ainsi une chance au système de s'extraire d'un minima local (Aarts et Korst, 1988).

Notons aussi que si la température est égale à 0, seules les solutions optimisant f sont acceptées. L'algorithme se comportera donc comme la méthode de la descente du gradient.

6.3. 3. Etat initial de l'algorithme

La solution initiale peut être prise au hasard dans l'espace des solutions possibles, elle peut aussi être générée par une heuristique classique, telle que la descente du gradient ou l'algorithme glouton. La température initiale doit être assez élevée, car c'est elle qui fixe la probabilité d'accepter ou de refuser les solutions défavorables à l'optimisation de la fonction f .

6.3. 4. Variation de la température

Deux approches sont possibles pour décroître la température (Burke et Kendall, 1999):

a) Décroissance par paliers

Pour chaque valeur de la température, on itère l'algorithme de Metropolis jusqu'à atteindre un équilibre statistique, puis on diminue la température.

b) Décroissance continue

On fait baisser la température d'une façon continue, le plus courant est d'utiliser la loi suivante:

$$T_{i+1} = \alpha T_i \quad (\text{III-5})$$

Où: $\alpha < 1$ (en général, $\alpha = 0.9$ à 0.99)

Le paramètre α est à choisir avec précaution; en effet, s'il est choisi trop grand, la température baissera très rapidement et l'algorithme pourra être bloqué dans un minima local; si au contraire il est choisi trop petit, la température baissera très lentement et le temps de calcul sera très grand.

6.3. 5. Amélioration

Cet algorithme est parfois amélioré en ajoutant une variable qui mémorise la meilleure valeur rencontrée jusqu'à présent ; sans cela, l'algorithme pourrait converger vers une certaine solution, alors qu'on avait visité auparavant une solution meilleure (Aarts et Korst, 1988).

La figure III- 5 représente l'organigramme de la méthode recuit simulé.

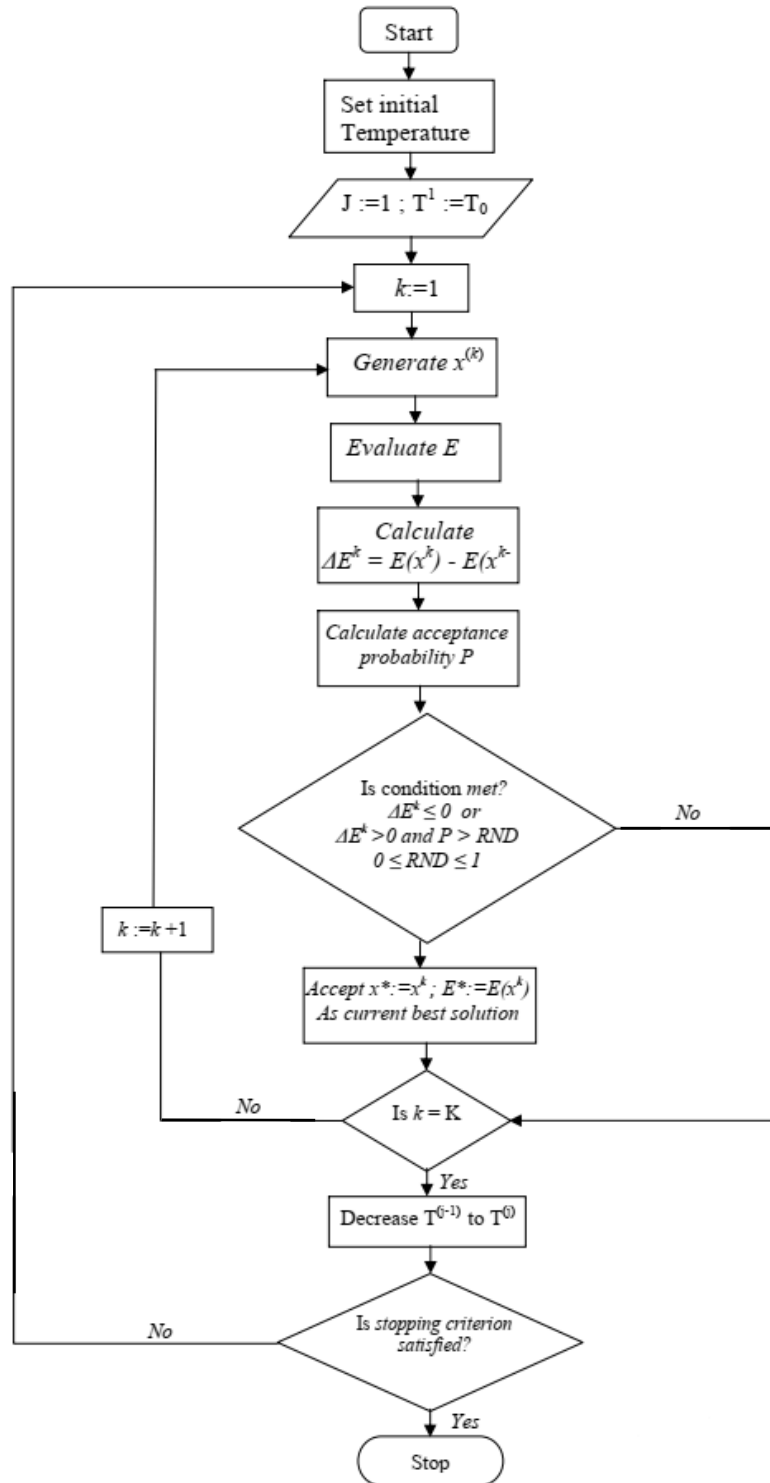


Figure III- 5: Organigramme de la méthode recuit simulé.

7. Application des méthodes d'optimisation

La détermination des courbes de percée par les modèles ADE et PNE décrit dans le chapitre II, nécessite la connaissance des paramètres de transport qui doivent être estimés en utilisant des données expérimentales et en minimisant la fonction objective qui est exprimée comme suit (Kabouche et al., 2011):

$$\min F = \sum_{i=1}^n (C_i^m - C_i^e)^2 \quad (\text{III-6})$$

Où: C_i^e et C_i^m dénote les compositions calculées et expérimentales, respectivement.

Dans le but de déterminer les paramètres de transport des solutés, nous avons développé un code de calcul en MATLAB basé sur les algorithmes suivants:

Algorithme de recuit simulé (SA)

1. Fixer la température;
2. Choisir une température de départ $T=T_0$ et une solution initiale $x=x_0$;
3. Générer une solution aléatoire dans le voisinage de la solution actuelle;
4. Comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis;

$$\Delta E = f(x^{\text{new}}) - f(x_0)$$

5. Répéter 3 et 4 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint;
6. Décroître la température et répéter jusqu'a ce que le système soit gelé.

Algorithmes génétiques (GA)

La structure générale de fonctionnement d'un algorithme génétique décrit par Mélanie (1996) est le suivant:

1. génération aléatoire d'une population de chromosomes (P);
2. Évaluation de la fonction objective de chaque chromosome;
3. Création d'une nouvelle population en répétant les étapes suivantes jusqu'à ce que la nouvelle population soit complète:
 - a. Sélection de deux chromosomes parents en fonction de leur fitness.
 - b. Avec une probabilité de croisement, croiser les deux parents pour former deux nouveaux chromosomes (enfants). Si les deux parents ne sont pas croiser, les enfants sont une réplique exacte des parents.
 - c. Avec une probabilité de mutation, muter les nouveaux enfants.
 - d. Placer les deux nouveaux enfants dans la population.
4. Utilisation de la nouvelle population pour la prochaine exécution de l'algorithme;

5. Si la condition d'arrêt est satisfaite, alors arrêter la recherche et retenir la meilleure solution. Dans le cas contraire, continuer à l'étape 6;
6. Retourner à l'étape 1.

Algorithme hybride

Nous proposons de profiter les avantages des deux approches d'optimisation (stochastique et déterministe) en les hybridant pour estimer les paramètres du transport des solutés. Pour cette raison nous avons décidé d'appliquer des algorithmes hybrides combinant les algorithmes génétiques ou l'algorithme de recuit simulé avec la méthode de Levenberg-Marquardt où nous avons constaté une nette et grande amélioration des résultats. Nous proposons dans ce travail deux algorithmes hybrides qui ont des performances différentes, mais qui sont plus efficaces que les algorithmes génétiques ou le recuit simulé appliqués tous seuls. La structure générale de fonctionnement d'un algorithme hybride est le suivant:

Algorithmes génétique hybride

1. génération aléatoire d'une population de chromosomes (P);
2. Évaluation de la fonction objective de chaque chromosome;
3. Vérification de critère d'arrêt;
- 4.1. Non
 - a) Avec les deux paramètres de GA (croisement et mutation), croiser et muter les nouveaux enfants pour former nouvelle population;
 - b) Retourner à l'étape 1;
- 4.2. Oui
 - a) Passez la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de GA à la méthode de Levenberg-Marquardt;
5. Vérification de critère d'arrêt de la méthode de Levenberg-Marquardt et affiché les résultats.

Recuit simulé hybride

1. Fixer la température;
2. Générer une solution aléatoire avec la méthode de recuit simulé dans le voisinage de la solution initiale;
3. comparer les deux solutions selon le critère de Metropolis;
- 3.1. Non
 - a) Répéter 2 et 3 jusqu'a ce que l'équilibre statistique soit atteint
- 3.2. Oui

- a) Passez la meilleure solution (vecteur optimale des paramètres d'interaction) de la méthode de recuit simulé à la méthode de Levenberg-Marquardt;
4. Vérification de critère d'arrêt de la méthode de Levenberg-Marquardt et affiché les résultats.

8. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes méthodes d'optimisation qui peuvent être utilisées pour la prédiction des paramètres du transport des solutés. La combinaison d'une méthode d'optimisation globale stochastique GA ou SA avec l'algorithme de Levenberg-Marquardt (LM) semble être prometteuse pour améliorer les résultats des méthodes GA ou SA. En effet, son utilisation permet d'ignorer les minimums locaux et de converger vers l'optimum global.

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats de simulation obtenus de la résolution de l'équation de transport de l'eau, toluène et naphthalène en mono-constituant sur des milieux poreux (sable de Gue imprégné d'HMN (Heptaméthylnonane) comme phase réactive, et sable organique des Pays Bas). Nous entamons l'exploitation des courbes de percée numériques obtenus à partir d'un code de calcul que nous avons développé en langage MATLAB. Rappelons que cette exploitation est basée sur le calcul des différents moments statistiques μ_1 , σ^2 donnés par (II-75), (II-76) respectivement.

Les traceurs choisis sont: un traceur ionique CaCl_2 , comme traceur inerte et deux traceurs organiques, toluène et naphthalène, comme traceurs interactifs.

La méthodologie d'étude a été organisée comme suit:

- Une comparaison entre les deux modèles PNE et ADE dans le cas d'un traceur inerte.
- Une comparaison entre les deux modèles PNE et ADE dans le cas d'un traceur interactif pour l'isotherme linéaire et l'isotherme non linéaire de type Freundlich et de type Langmuir.
- Une optimisation des paramètres du transport des solutés en utilisant les différentes méthodes d'optimisation.
- Une étude de l'influence du débit et la concentration initiale (C_0) sur le transport du soluté.
- Une comparaison entre les différentes méthodes d'optimisation utilisées.
- Une prédiction des paramètres des isothermes d'adsorption à partir des courbes de percée.

2. Validation des modèles numériques

Cette étude est basée sur des expériences réalisées dans le cadre d'une autre recherche menées sur des colonnes de laboratoire constituées de milieux poreux saturés. L'échelle d'observation est ainsi réduite par rapport au terrain et l'isolement des différents phénomènes est possible, ce qui permet une investigation approfondie des mécanismes fondamentaux. Les expériences utilisées pour valider les différents modèles étudiés sont celles réalisées par

Semra (2003), Appert-Collin (1999) et Dridi-Dhaouadi (1997). La validation est faite pour le cas du transport de traceurs inerte et réactif.

2. 1. Transport d'un traceur inerte

Les expériences utilisées pour valider le modèle sont celles réalisées par Semra (2003). Semra (2003) a utilisé un protocole expérimental pour la chromatographie frontale. Il se compose d'une pompe HPLC, d'une colonne de verre à hauteur de lit réglable grâce à deux pistons, d'un court-circuit aux extrémités de la colonne, d'un conductimètre et d'un détecteur U.V en ligne. Le corps de la pompe (pistons et fritté) est en acier inoxydable pour éviter l'adsorption des traceurs organiques. Les tuyaux et vannes sont en Téflon mais leur faible surface d'échange permet de négliger le phénomène d'adsorption (Figure IV-1).

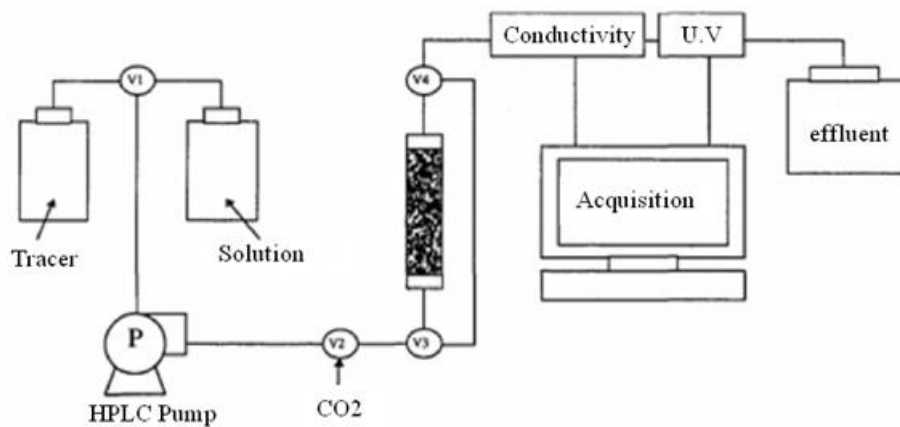


Figure IV- 1: Le montage expérimental (Semra, 2003).

Les traceurs choisis sont un traceur ionique, CaCl_2 comme traceur inerte.

Ces expériences sont réalisées pour trois débits (1, 2 et 5 ml/min). Le tableau IV-1 résume les données expérimentales de la colonne et du milieu poreux.

Tableau IV-1: Caractéristiques de la colonne et de la composition des milieux poreux (Semra, 2003).

Colonne	Diamètre de la colonne (cm)	L (cm)	ρ (g/cm ³)	d_p (μm)	Θ (cm ³ /cm ³)
Chromo1	1	6.4	0.505	215	0.836
Chromo2	1	5	0.505	215	0.76

La validation de la solution numérique consiste à ajuster les courbes de percée expérimentales obtenues par Semra (2003) à celles obtenues à partir de la résolution de l'équation du transport générée par (i) le modèle d'équilibre physique (ADE) et (ii) le non équilibre physique (PNE) (Figure IV-2).

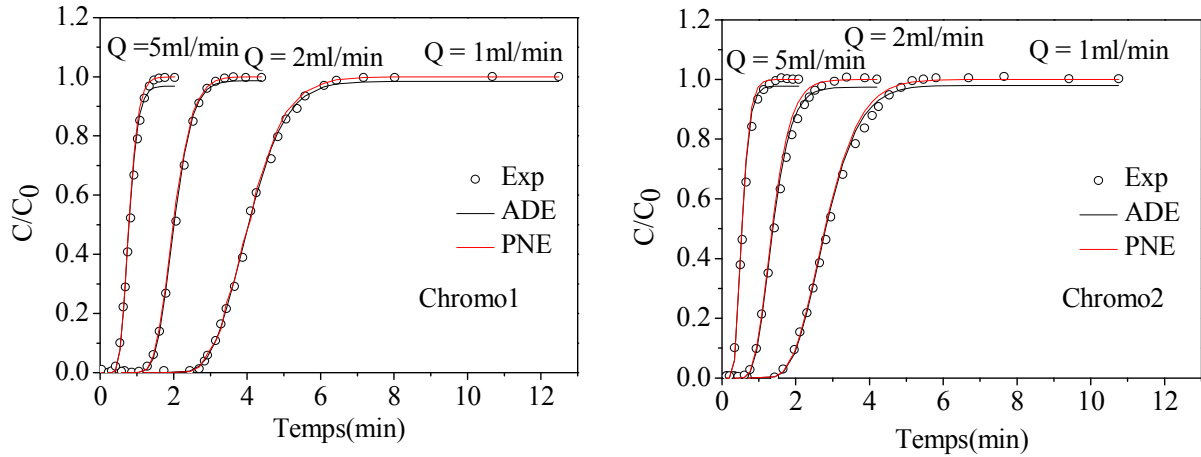


Figure IV- 2: Courbes de percée optimisées du traceur inerte.

Tableau IV-2: Optimisation des paramètres du transport des solutés dans le cas du traceur inerte pour différents débits.

Colonne	Q (ml/min)	Modèle	$D_L(m^2/s)$ $\times 10^7$	Θ_{im} $\times 10^5$	$\alpha(s^{-1})$ $\times 10^5$	R^2	RMSE
Chromo1	1	ADE	3.4	-	-	0.9976	0.020
		PNE	3.3	8.76	2.39	0.9987	0.014
	2	ADE	7.0	-	-	0.9971	0.023
		PNE	6.8	3.84	2.19	0.9987	0.015
	5	ADE	28.5	-	-	0.9925	0.033
		PNE	28.2	3.73	10.5	0.9948	0.028
Chromo2	1	ADE	4.95	-	-	0.9950	0.028
		PNE	4.74	13.01	3.39	0.9961	0.024
	2	ADE	12.5	-	-	0.9932	0.033
		PNE	12.3	9.1	4.84	0.9967	0.023
	5	ADE	33.5	-	-	0.9916	0.035
		PNE	33.0	2.44	7.03	0.9932	0.031

Pour les trois débits testés, les valeurs du coefficient (R^2) et de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) montrent que les modèles ADE et PNE ajustent correctement les valeurs expérimentales. Cependant, le modèle PNE semble légèrement plus approprié.

Les différentes valeurs de D_L présentées dans le tableau IV-2 sont en bon accord avec la littérature. En effet, Selim (2015) estime le coefficient D_L à partir des résultats de percée d'un traceur inerte pour plusieurs sols; les résultats montrent que les valeurs de D_L sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-9} (m^2/s). On peut voir que le coefficient de dispersion croit avec l'augmentation du débit et ceci est similaire de résultat trouvé par Suresh et al. (2008).

Nous avons noté une diminution de la phase immobile lorsque la vitesse de l'eau dans la phase mobile augmente. En revanche, la variation du coefficient de transfert de masse évolue contrairement à la fraction de phase immobile. Plus cette dernière est élevée, plus la résistance au transfert de masse est grande et par conséquent un coefficient de transfert de masse est faible. Ceci est en accord avec les résultats de Fevrier (2001).

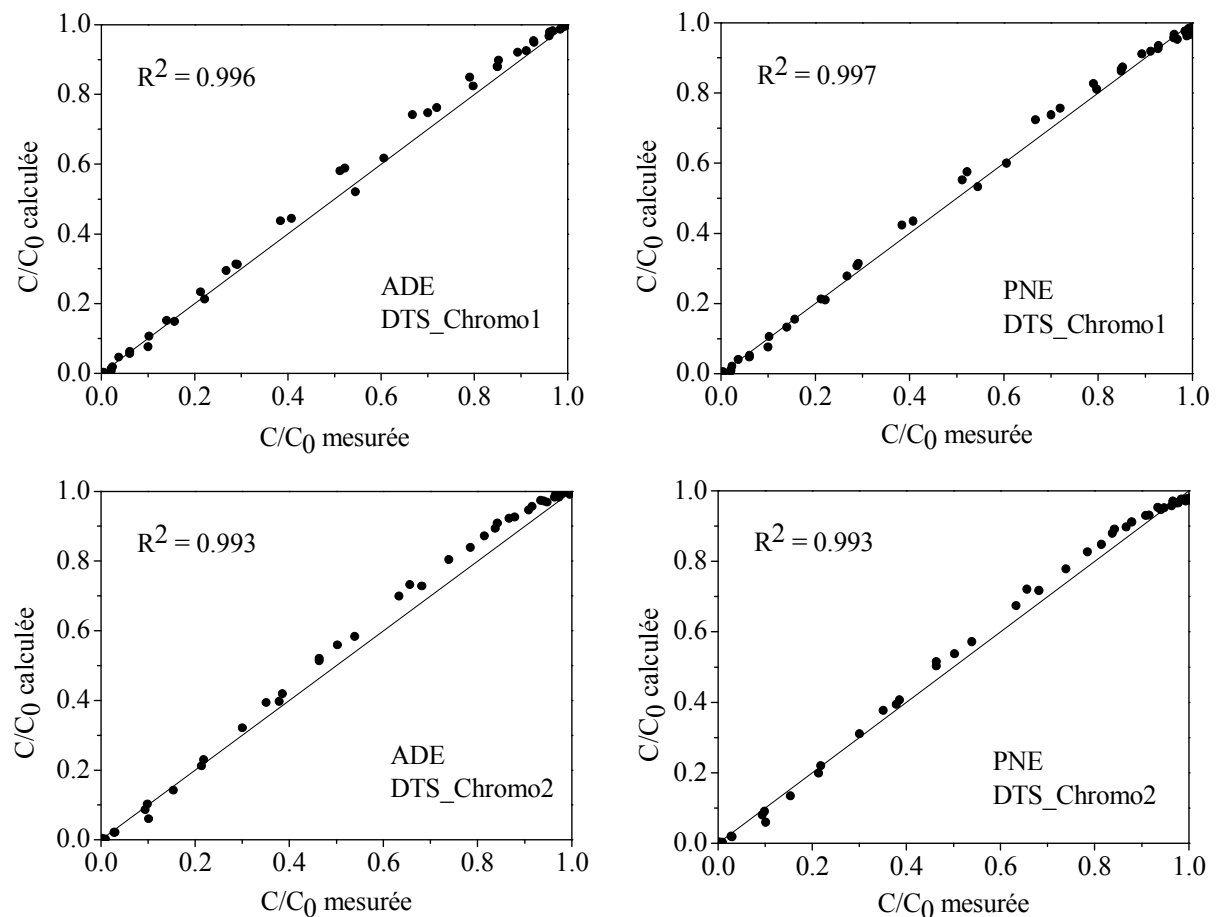


Figure IV- 3: Ajustement de la concentration mesurée et calculée par les modèles PNE et ADE pour un traceur inerte.

Les figures IV-3, 4 présentent: les concentrations expérimentales et les concentrations calculées par les modèles ADE et PNE, les tracés résiduels (e_i) des concentrations calculées par les modèles ADE et PNE pour un traceur inerte. Les figures confirment les résultats cités au dessus concernant la performance du modèle PNE par rapport au modèle ADE.

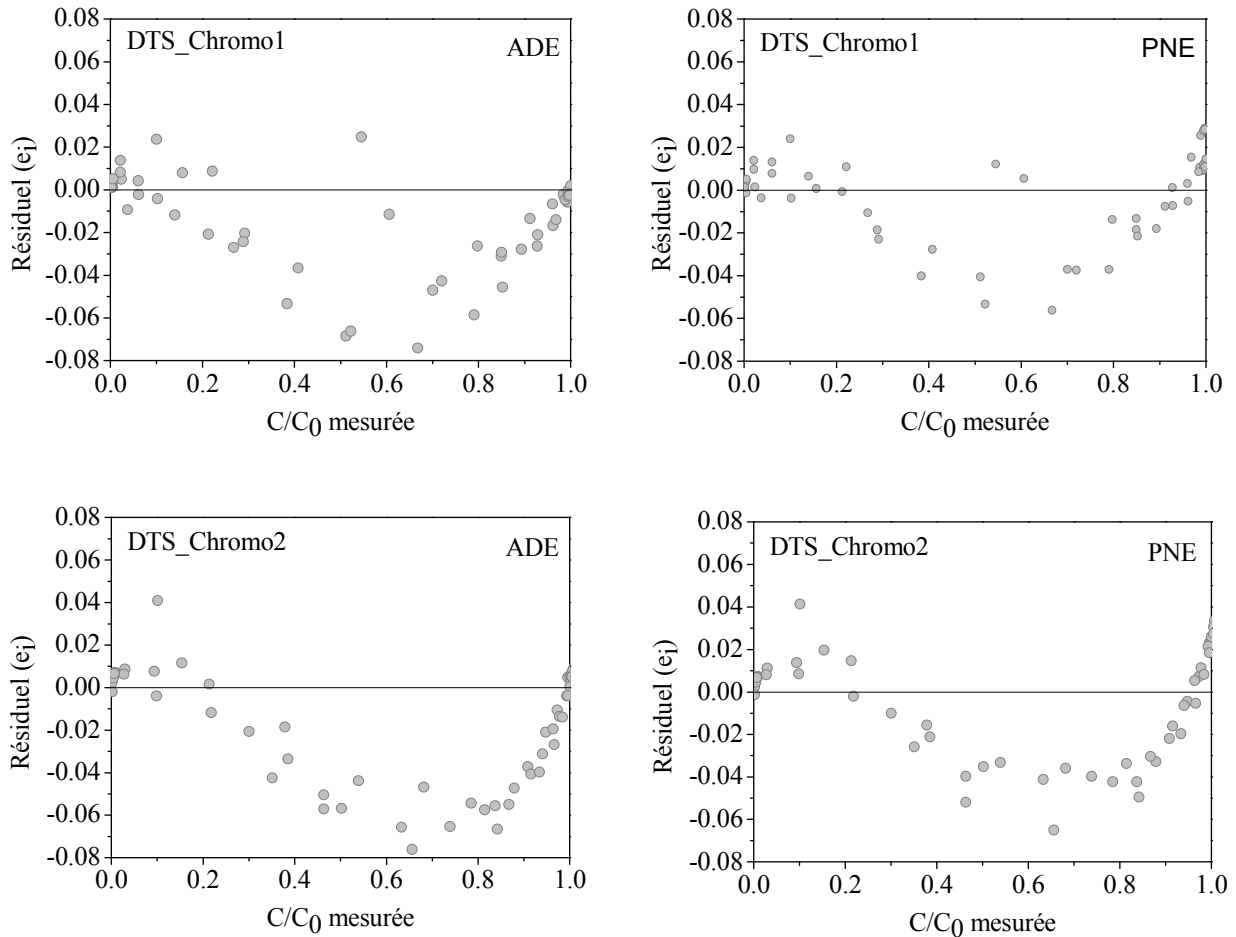


Figure IV- 4: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE et ADE pour un traceur inerte.

2. 2. Transport d'un traceur réactif

La validation dans le cas du transport d'un traceur réactif est effectuée pour les différents cas des isothermes: linéaire et non linéaire (Freundlich et Langmuir).

2. 2. 1. Isotherme d'adsorption linéaire

Le toluène est utilisé comme un traceur réactif organique apolaire. L'isotherme d'adsorption du toluène par le Chromosorb (Copolymère de styrène et de divinylbenzène) imprégné d'huile HMN (Hyptaméthylnonane) a été déterminée à la température ambiante (20 °C) sur une colonne constituée de grains de Chromosorb imprégnés, non réactifs au toluène.

L'isotherme aux faibles concentrations dans le cas du HMN (jusqu'à environ 120 mg/l=1.3 mmol/l ou 20% de la solubilité dans l'eau à 25°C), est linéaire (Semra, 2003). Le coefficient de distribution (K_d) du toluène entre la solution aqueuse et le HMN est: 671 (l/kg HMN).

Le tableau IV-3 présente les résultats de l'optimisation des paramètres du transport des solutés pour les deux modèles ADE et PNE. Comparé au modèle ADE, le modèle PNE donne une meilleure description des courbes de percée avec une valeur plus élevée de R^2 et une valeur plus faible de RMSE (Figure IV-5). Nous notons que l'algorithme utilisé dans l'optimisation donne approximativement les mêmes valeurs de coefficient de dispersion pour le modèle ADE. Par conséquent, le même ajustement des courbes de percée.

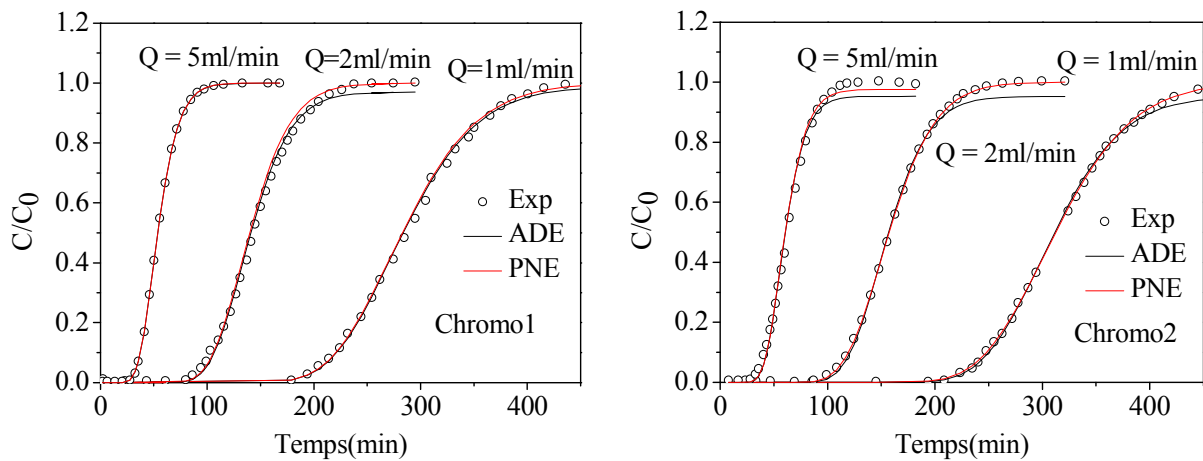


Figure IV- 5: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).

Les résultats obtenus par le modèle PNE montrent que le coefficient de dispersion augmente avec l'augmentation du débit. Des résultats similaires ont été obtenus par Suresh et al. (2008).

Les valeurs obtenues de la teneur en eau immobile et du coefficient de transfert de masse sont comparées avec celles issues de la littérature, Masciopinto et Passarella (2018) ont estimé le coefficient de transfert de masse lors de l'étape d'injection de NaCl dans une colonne horizontale de sable de rivière ($\alpha \sim 10^{-5} \text{ s}^{-1}$). Padilla et al. (1999) ont étudié le transport de NaCl à travers des milieux poreux saturés et ils ont trouvé $\theta_{im} \sim 10^{-2}$. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs de α et θ_{im} données dans le tableau IV-3.

La teneur en eau immobile change avec l'augmentation du débit, θ_{im} diminue de 1.03×10^{-1} à 6.89×10^{-2} pour 1 à 2 ml/min et augmente de plus à 9.90×10^{-2} pour 5 ml/min dans le cas du Chromo1. L'augmentation de la teneur en eau immobile est en accord avec l'étude de

Tevissen (1993). La variation du débit influe sur le coefficient de transfert de masse, ce dernier augmente de 3.84×10^{-5} à $2.06 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour 1 à 2 ml/min et décroît à $8.38 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ pour 5 ml/min dans le cas du Chromo1. Cette variation du coefficient de transfert de masse est due à la variation de la teneur en eau immobile qui est liée à la résistance au transfert. L'augmentation du coefficient de transfert de masse se réfère à un mélange plus élevé dans la phase mobile à haut débit (Selim, 2015) ou à des longueurs de trajet de diffusion plus courtes en raison d'une diminution de la quantité d'eau immobile (Van Genuchten, 1981). Les résultats obtenus dans le cas du Chromo1 sont similaires à ceux obtenus dans le cas du Chromo2 (Tableau IV-3).

Tableau IV-3: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE linéaire et ADE linéaire.

Colonne	Q (ml/min)	Modèle	$D_L(\text{m}^2/\text{s})$ $\times 10^7$	Θ_{im}	$\alpha(\text{s}^{-1})$ $\times 10^5$	R^2	RMSE
Chromo1	1	ADE	3.09	-	-	0.9979	0.0167
		PNE	3.49	0.103	3.84	0.9982	0.0156
	2	ADE	7.74	-	-	0.9942	0.0284
		PNE	8.23	0.069	20.6	0.9967	0.0214
	5	ADE	33.3	-	-	0.9999	0.0026
		PNE	37.6	0.099	8.38	0.9999	0.0024
Chromo2	1	ADE	1.94	-	-	0.9959	0.0253
		PNE	2.67	0.1	3.20×10^{-3}	0.9998	0.0059
	2	ADE	5.43	-	-	0.9959	0.0252
		PNE	6.64	0.005	1.34×10^{-5}	0.9998	0.0052
	5	ADE	23.8	-	-	0.9935	0.0313
		PNE	27.3	0.066	53.9	0.9953	0.0266

Pour clarifier ce résultat, d'autres données expérimentales doivent être réalisées à des débits supplémentaires pour obtenir une corrélation entre le coefficient de transfert de masse, la teneur en eau immobile et le débit.

Les concentrations expérimentales et les concentrations calculées par les modèles ADE et PNE sont illustrées dans la figure IV-6. Les tracés résiduels (e_i) des concentrations mesurées sont également indiqués sur la figure IV-7.

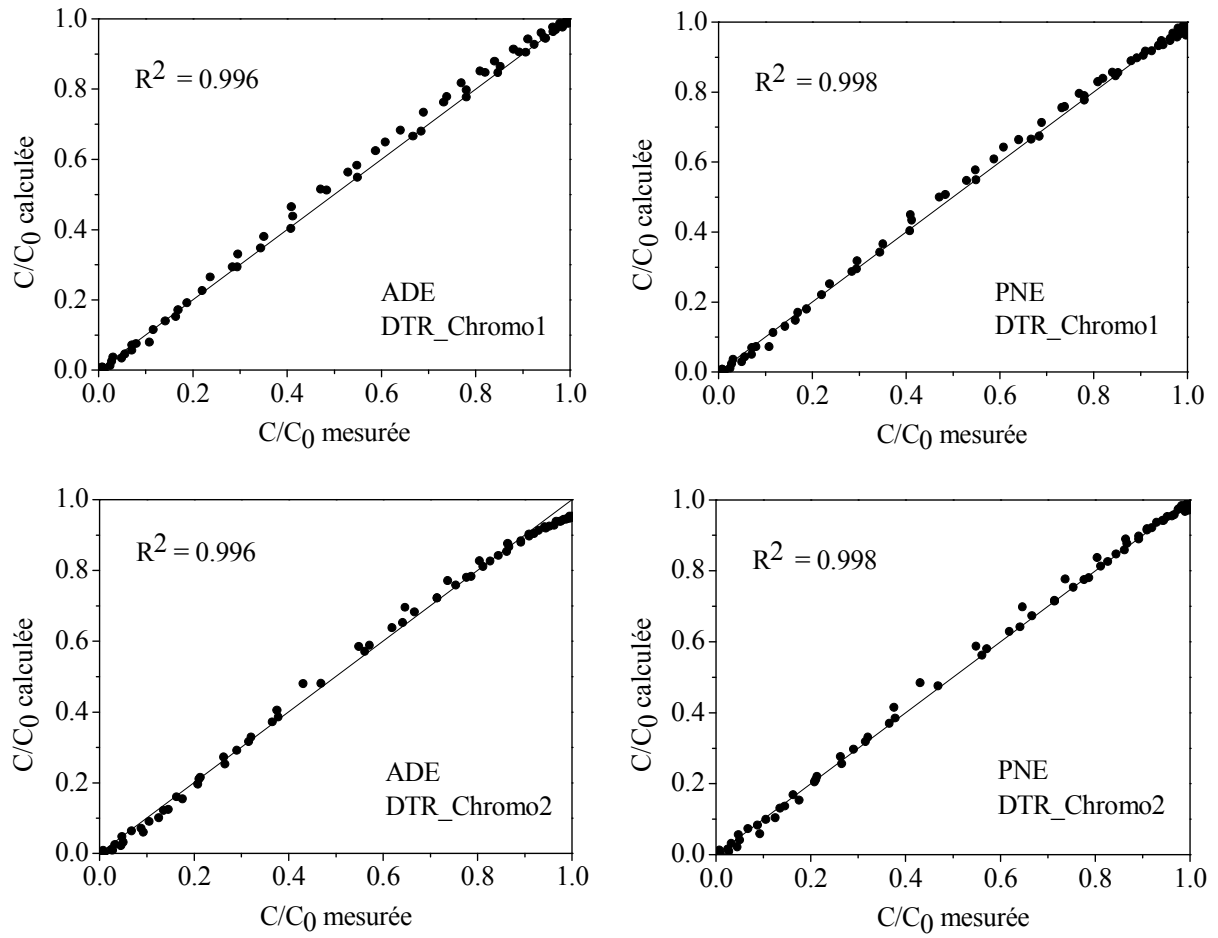


Figure IV- 6: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).

Les valeurs de coefficient R^2 montrent que le PNE donne un meilleur ajustement global ($0.9967 < R^2 < 0.9999$) par rapport au modèle ADE ($0.9942 < R^2 < 0.9999$). Les tracés des concentrations relatives mesurées et simulées montrent que les valeurs de C/C_0 simulés par PNE situent sur la première bissectrice, tandis que ceux du modèle ADE sont dispersés autour de cette ligne (Figure IV-6). Cela suggère que les concentrations relatives (C/C_0) mesurées sont mieux représentées par le modèle PNE.

En général, les tracés résiduels du PNE et d'ADE ont montré une distribution aléatoire mais avec des variances d'erreur différentes. Cette analyse résiduelle confirme également que le modèle PNE était le meilleur pour l'ajustement des données de transport de soluté.

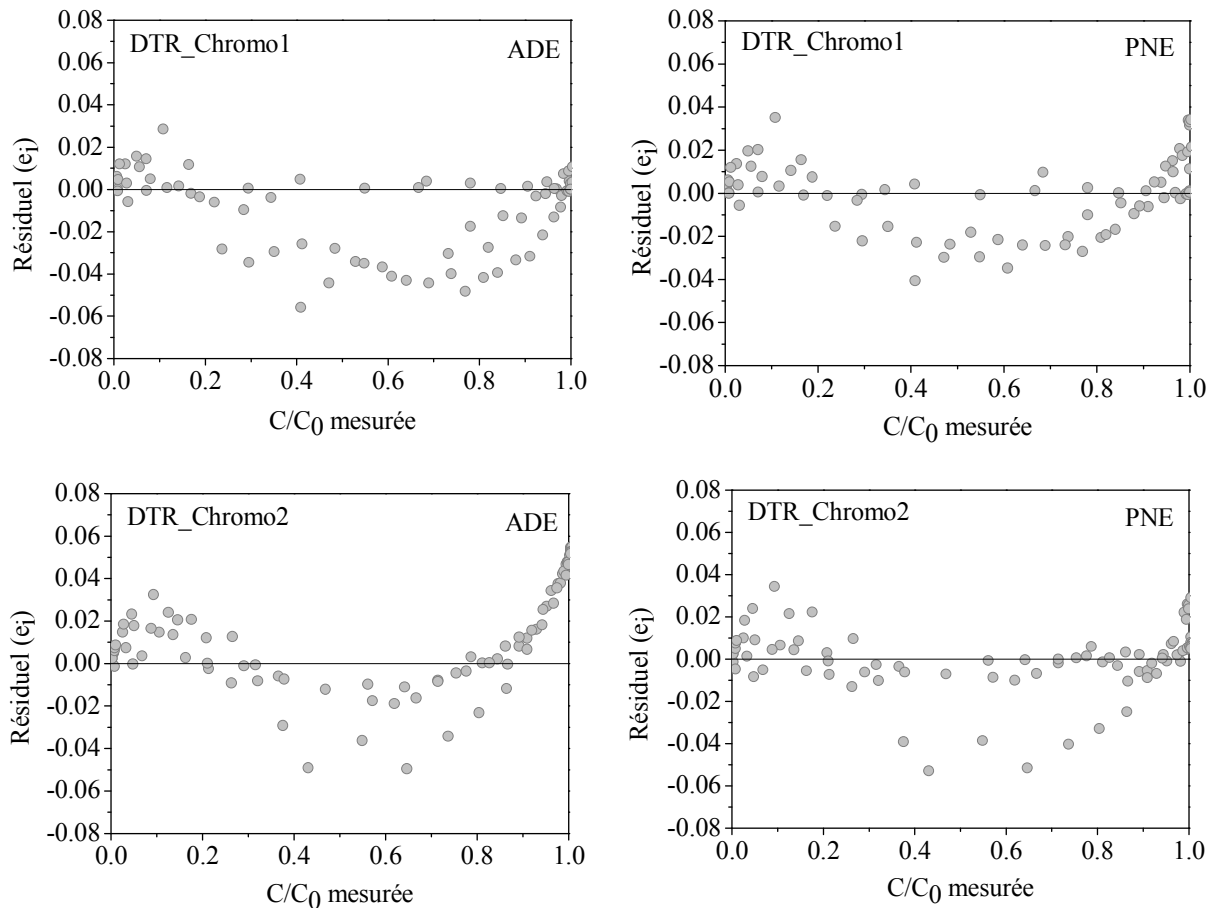


Figure IV- 7: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme linéaire).

De plus, la figure IV-7 montre les erreurs de modélisation moyennes pour la prédiction des concentrations. Ces erreurs de modélisation variaient de 3.1 à 5.6% pour ADE et de 3.6 à 4.1% pour PNE dans le cas du milieu Chromo1. Le modèle PNE est le plus performant pour simuler les données expérimentales du transport de soluté dans des milieux poreux saturés.

2. 2. 2. Isotherme d'adsorption non linéaire de Freundlich

Appert-Collin (1999) a réalisé ses expériences par un équipement de chromatographie HPLC classique comprenant une pompe «Water 515» a piston (une pompe de ce type permet de conserver des débits constants pendant plusieurs jours en continu), une colonne en acier inoxydable (hauteur 10cm et diamètre intérieur 0.8 cm) alimenté en continu de bas en haut, un by-pass et un appareil de détection en ligne en sortie de colonne avec acquisition des données sur ordinateur. Les expériences de traçage sont réalisées sur le sable des pays bas, sable de Gue et le sable de Gue imprégné par une huile HMN (Hyptaméthylnonane) comme phase

réactive. Le débit d'écoulement est de 1 (ml/min). Ainsi, les données de la simulation sont regroupées dans le tableau IV-4.

Tableau IV-4: Caractéristiques de la colonne et de la composition des milieux poreux (sable de Gue et sable des Pays Bas) utilisés (Appert-Collin, 1999).

Colonne	Masse volumique (kg/m ³)	Diamètre de particules d _p (m)	Masse (g)	Taux d'imprégnation (%)	Porosité Θ
Sable de Gue avec HMN	2650	165 × 10 ⁻⁶	8.01	0.33	0.54
Sable des Pays Bas	2600	157 × 10 ⁻⁶	7.68	/	0.53

Les résultats expérimentaux obtenus par Appert-Collin (1999) sur le sable des Pays Bas et le sable de Gue imprégné à 0.33% du HMN donnent des isothermes non linéaire de type concave et de type convexe peuvent être représentée par le modèle de Freundlich.

Les données de la simulation sont regroupées dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5: Données utilisées pour la simulation (Appert-Collin, 1999).

Réactif/Sable	n=m	K=K _{Fm} =K _{Fim} (mol/g)/(mol/l) ⁿ	C ₀ (mol/l)	Ds (m ² /s)
Naphtalène/ Sable de Gue 0.33% HMN	1.06	1.3 × 10 ⁻²	C ₀ =90% S=2.17 × 10 ⁻⁴	7.50 × 10 ⁻¹⁰
			C ₀ =80% S=1.9 × 10 ⁻⁴	
			C ₀ =40% S=9.5 × 10 ⁻⁵	
			C ₀ =8% S=1.9 × 10 ⁻⁵	
Naphtalène/ Sable des pays Bas	0.75	9.48 × 10 ⁻⁴	C ₀ =80% S=1.9 × 10 ⁻⁴	7.50 × 10 ⁻¹⁰
			C ₀ =40% S=9.5 × 10 ⁻⁵	
			C ₀ =8% S=1.9 × 10 ⁻⁵	
			C ₀ =8% S=1.9 × 10 ⁻⁵	

Les données des tableaux IV-4, 5 et 6 sont utilisées pour obtenir des courbes de percée pour le transport des solutés à travers le sable de gue avec 0.33% HMN. Les paramètres du tableau IV-6 ont été estimés en utilisant les équations données au chapitre II (II-58, II-60, II-63 et II-67).

Tableau IV-6: Paramètres estimés.

Paramètres	Valeurs
Teneur en eau immobile	0.001
Coefficient de transfert de masse (s^{-1})	9.238×10^{-4}
Vitesse de soluté dans la phase mobile (m/s)	6.127×10^{-4}
Coefficient de dispersion dans l'eau mobile (m^2/s)	1.265×10^{-5}
Pas de temps (s)	2.095×10^{-4}

Les valeurs estimées des paramètres de transport des solutés ont été utilisées comme point de départ dans l'algorithme de Levenberg-marquardt. L'algorithme de la figure II-9 est utilisé pour estimer les paramètres de transport des solutés. La figure IV-8 présente les courbes de percée calculées par les modèles PNE et ADE par rapport aux données expérimentales dans quatre cas de concentrations initiales 8%, 40%, 80% et 90%.

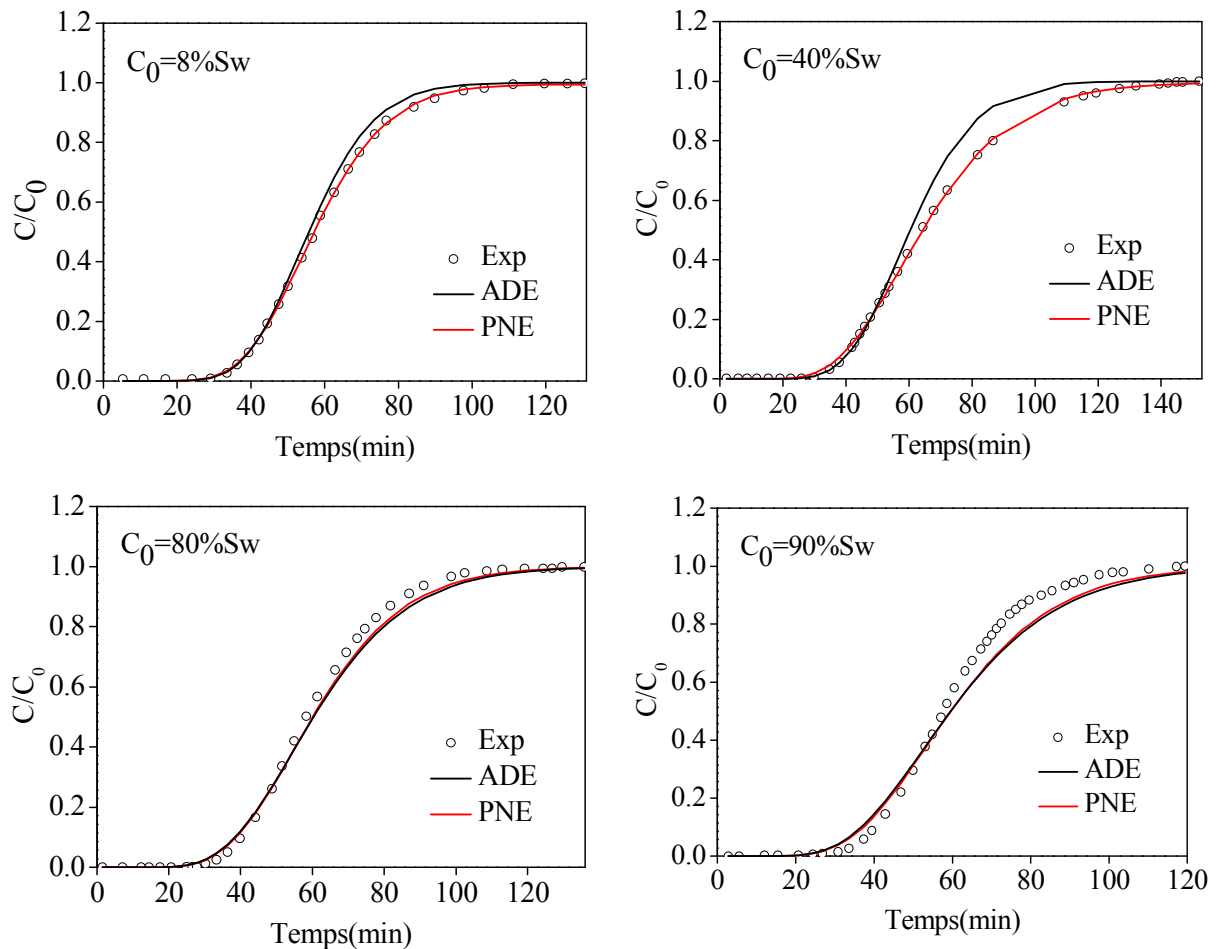


Figure IV- 8: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$).

D'après les résultats rapportés dans le tableau IV-7, les valeurs du coefficient de détermination (R^2) et de RMSE confirment que le modèle PNE non linéaire de Freundlich

donne une bonne description des données dans le cas de C_0 égale à 8% S_w et 40% S_w . Pour une concentration initiale égale à 80% S_w et 90% S_w , nous avons trouvé que l'ADE non linéaire de Freundlich donne une meilleure description par rapport au modèle PNE non linéaire de Freundlich.

Tableau IV- 7: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$).

C_0 (mol/l)	Modèle	D_L (m^2/s)	Θ_{im}	α (s^{-1})	R^2	RMSE
$C_0=8\%S_w$ $=1.9 \times 10^{-5}$	ADE	1.46×10^{-6}	-	-	0.9954	0.0267
	PNE	1.81×10^{-6}	2.42×10^{-2}	1.92×10^{-5}	0.9998	0.0055
$C_0=40\%S_w$ $=9.5 \times 10^{-5}$	ADE	1.79×10^{-6}	-	-	0.9870	0.0454
	PNE	3.51×10^{-6}	6.29×10^{-2}	1.29×10^{-5}	0.9997	0.0070
$C_0=80\%S_w$ $=1.9 \times 10^{-4}$	ADE	2.72×10^{-6}	-	-	0.9968	0.0238
	PNE	2.72×10^{-6}	4.67×10^{-10}	3.39×10^{-14}	0.9967	0.0238
$C_0=90\%S_w$ $=2.17 \times 10^{-4}$	ADE	3.20×10^{-6}	-	-	0.9834	0.0506
	PNE	3.19×10^{-6}	3.04×10^{-10}	5.02×10^{-14}	0.9804	0.0534

Ces résultats indiquent que le transport du soluté à travers le sol est bien décrit avec l'isotherme non linéaire de Freundlich (Van Genuchten et al., 1977); la combinaison de l'isotherme de Freundlich non linéaire et du non-équilibre physique (PNE) donne une bonne description pour une concentration initiale plus faible. À une concentration initiale plus élevée, l'ADE (isotherme non linéaire) donne une meilleure description des courbes de percée par rapport au PNE (isotherme non linéaire). Les résultats obtenus par le modèle ADE montrent que le coefficient de dispersion augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, comme suit: 1.46×10^{-6} , 1.79×10^{-6} , 2.72×10^{-6} et $3.20 \times 10^{-6} m^2/s$ pour 8% S_w , 40% S_w , 80% S_w et 90% S_w respectivement. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Shahmohammadi-Kalalagh et Taran (2019) pour un traceur inerte. Les différentes valeurs obtenues de la teneur en eau immobile et du coefficient de transfert de masse sont comparées à celles issues de la littérature, Masciopinto et Passarella (2018) estiment le coefficient de transfert de masse lors de l'injection par étape de NaCl. Les valeurs de α étaient d'environ $10^{-5} s^{-1}$, ce qui correspond approximativement à nos résultats. La valeur de la teneur en eau immobile obtenues par Padilla et al. (1999) égal à 10^{-2} et ceci est à peu près égale à nos résultats (Tableau IV-7).

Pour 8% et 40% S_w , la teneur en eau immobile et le coefficient de transfert de masse changent avec la concentration initiale, Θ_{im} augmente de 2.42×10^{-2} à 6.29×10^{-2} et α diminue

de 1.92×10^{-5} à $1.29 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. En outre, ils sont négligeables à forte concentration (80% et 90%Sw). L'augmentation de la concentration initiale a conduit à une réduction de la miscibilité et, par conséquent, le déplacement dans la colonne a ralenti. En effet, avec l'augmentation de la concentration initiale de naphtalène, la quantité d'adsorption a diminué dans la colonne. Cela peut s'expliquer par le fait qu'à de faibles concentrations, le rapport entre le soluté adsorbable et le nombre de sites d'adsorption est faible et, par conséquent, une grande quantité d'adsorption se produit. Lorsque la concentration augmente, le nombre de sites d'adsorption diminue par rapport à la quantité de soluté adsorbable (Shahmohammadi-Kalalagh et Taran, 2019). Ceci implique le pourcentage d'adsorption diminue de faibles concentrations à des concentrations élevées. Des résultats similaires sont obtenus par la simulation des courbes de percée pour le transport du naphtalène à travers le sable des Pays Bas.

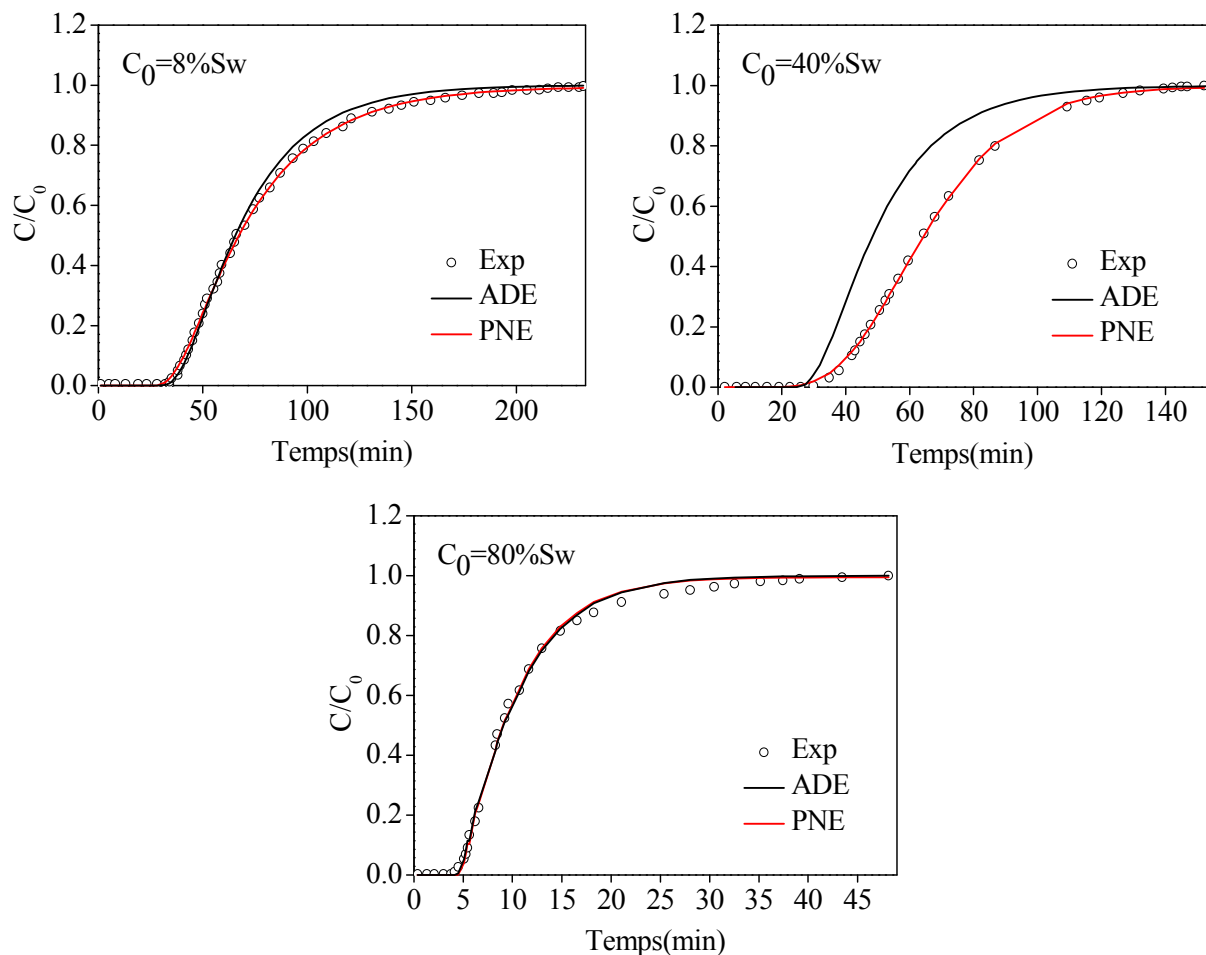


Figure IV- 9: Points expérimentaux et courbes de percée calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=0.75$).

La figure IV-9 présente la simulation des courbes de percée à l'aide des modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire pour le transport de naphtalène à travers le sable des Pays

Bas et comparée aux données expérimentales pour les concentrations initiales: 8%, 40% et 80% Sw. Les valeurs optimisées des paramètres de transport de soluté sont données dans le tableau IV-8.

Pour clarifier cette étude, d'autres données expérimentales doivent être réalisées à des concentrations initiales supplémentaires pour obtenir l'effet des concentrations initiales sur le coefficient de transfert de masse, la teneur en eau immobile et le coefficient de dispersion.

Tableau IV- 8: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=0.75$).

C_0 (mol/l)	Models	D_L (m^2/s)	Θ_{im}	α (s^{-1})	R^2	RMSE
$C_0=8\%S_w$ $=1.9 \times 10^{-5}$	ADE	1.39×10^{-5}	-	-	0.9970	0.0212
	PNE	2.35×10^{-5}	8.54×10^{-2}	2.46×10^{-5}	0.9995	0.0086
$C_0=40\%S_w$ $=9.5 \times 10^{-5}$	ADE	1.12×10^{-5}	-	-	0.9944	0.0263
	PNE	2.18×10^{-5}	0.1006	4.60×10^{-6}	0.9992	0.0097
$C_0=80\%S_w$ $=1.9 \times 10^{-4}$	ADE	1.68×10^{-4}	-	-	0.9978	0.0188
	PNE	1.76×10^{-4}	3.58×10^{-9}	1.00×10^{-5}	0.9976	0.0195

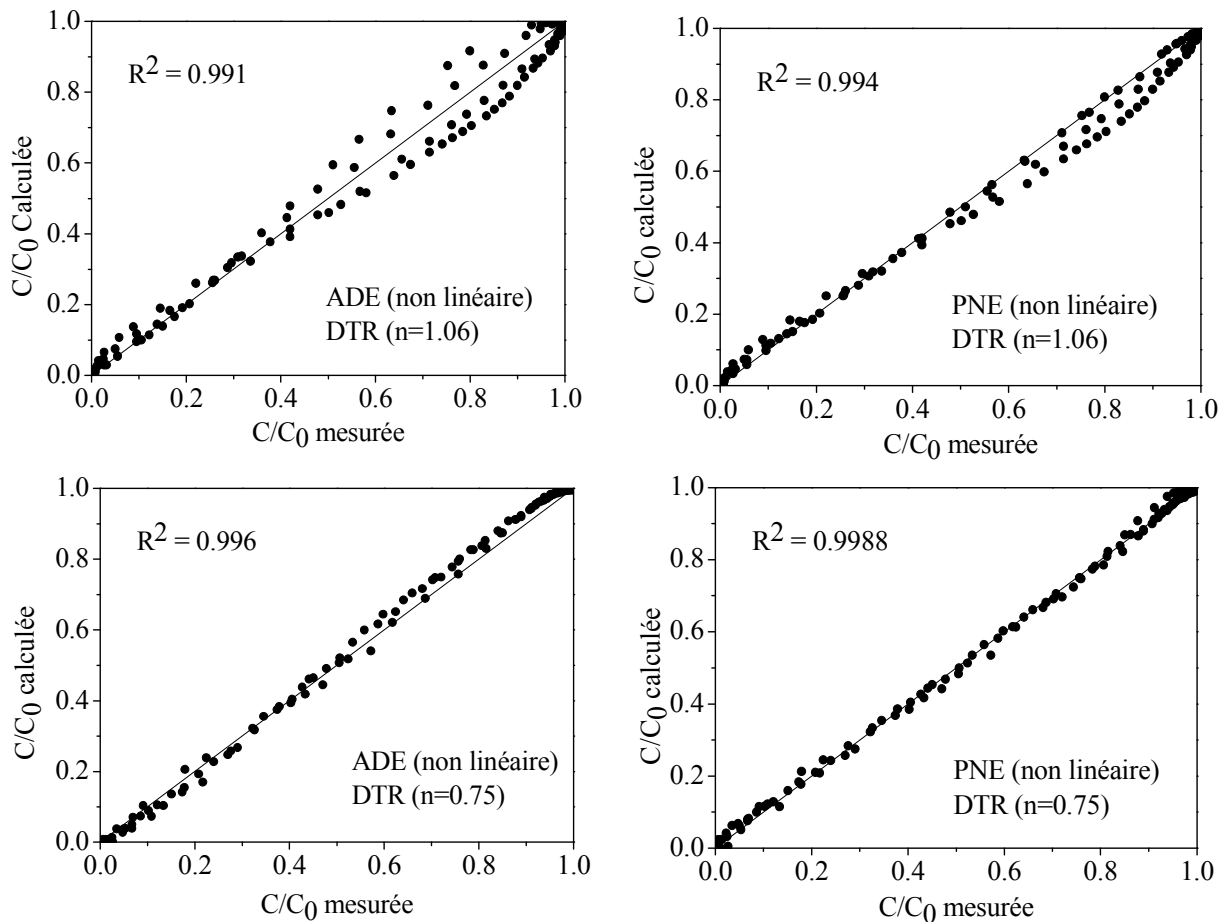


Figure IV- 10: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$, $n=0.75$).

De plus, la figure IV-11 montre les erreurs de modélisation moyennes pour la prédiction des concentrations. Ces erreurs de modélisation variaient de 10 à 12.5% pour l'ADE et de 5 à 10% pour le PNE dans le cas du sable de gue avec 0.33% HMN. Ces résultats confirment qu'en général la performance de modélisation de PNE est meilleure par rapport au modèle ADE.

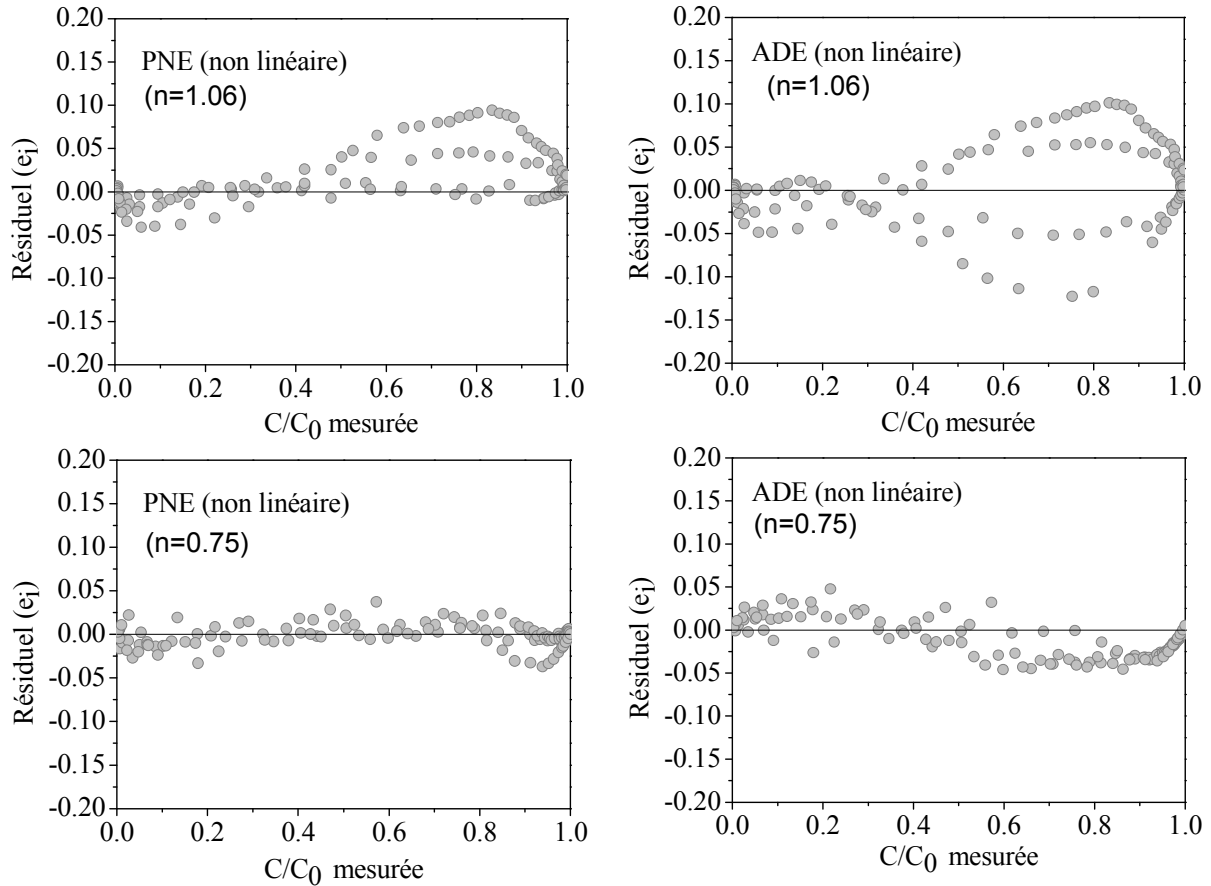


Figure IV- 11: Tracés résiduels des concentrations calculées par les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Freundlich: $n=1.06$, $n=0.75$).

La solution du PNE non linéaire est maintenant utilisée pour illustrer la sensibilité de la courbe de percée à différentes valeurs de l'intensité d'adsorption (n) et de la constante de Freundlich. La figure IV-12 présente l'effet de ces paramètres sur la courbe de percée à $C_0 = 40\%$ S_w .

Les résultats montrent que l'augmentation de l'intensité d'adsorption (n) réduit le temps de rétention moyen (μ_1) par contre elle augmente avec l'augmentation de la constante de Freundlich (K_F) (Tableau IV-9). Ceci implique que l'adsorption de soluté augmente avec l'augmentation de la constante de Freundlich et elle diminue avec l'augmentation de l'intensité d'adsorption.

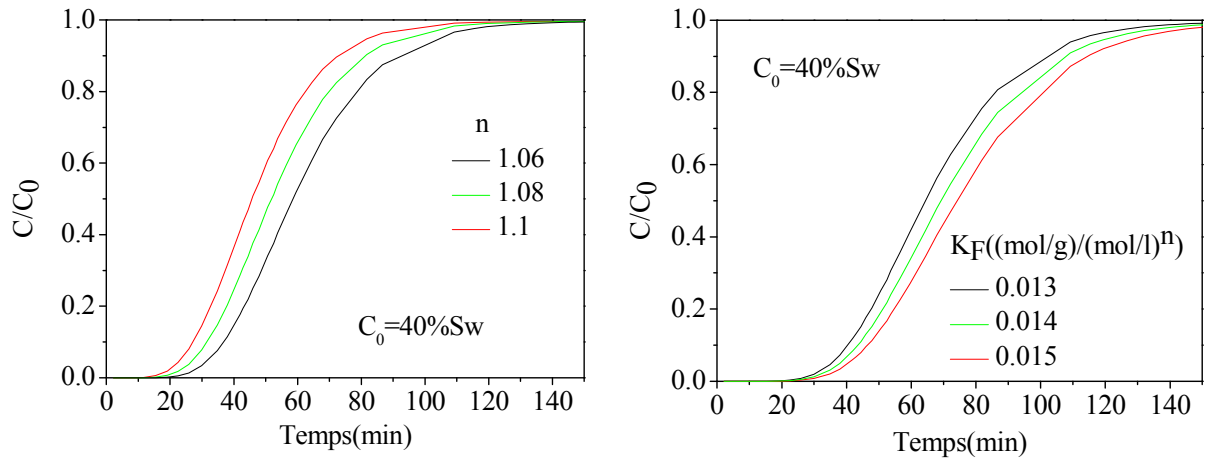


Figure IV- 12: Courbes de percée simulées à $C_0=40\%Sw$ (cas du sable Gue avec 0.33 HMN): (a) effet de l'intensité d'adsorption (n) et (b) effet de la constante de Freundlich.

Tableau IV- 9: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas du sable Gue avec 0.33 HMN).

Moments statistiques	$K_F = K_{Fm} = K_{Fim} = 0.013$			$n=m=1.06$		
	$(\text{mol/g})/(\text{mol/l})^n$					
$C_0=40\%S_w$	$n=1.06$	$n=1.08$	$n=1.1$	$K_F=0.013$	$K_F=0.014$	$K_F=0.015$
$\mu_1(\text{min})$	68.22	62.36	56.97	68.22	73.28	78.33
σ_r^2	0.1405	0.1540	0.1619	0.1405	0.1372	0.1343

Une autre simulation de courbes de percée pour $C_0= 40\%Sw$ est obtenue pour le transport de naphtalène à travers le sable des Pays-Bas (figure IV-13). Le tableau IV-10 présente les moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption dans le cas du transport de naphtalène à travers le sable des Pays-Bas.

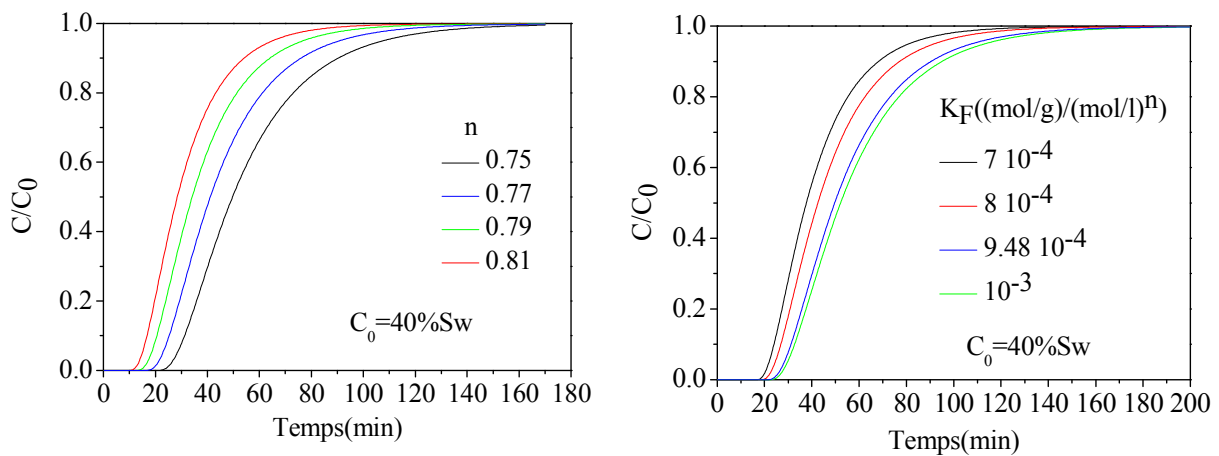


Figure IV- 13: Courbes de percée simulées à $C_0=40\%Sw$ (cas du sable des Pays-Bas): (a) effet de l'intensité d'adsorption (n) et (b) effet de la constante de Freundlich.

Tableau IV- 10: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas du sable des Pays-Bas).

Moments statistiques	$K_F = K_{Fm} = K_{Fim} = 9.48 \times 10^{-4}$ (mol/g)/(mol/l) ⁿ				n=m=0.75			
$C_0=40\%S_w$	n=0.75	n=0.77	n=0.79	n=0.81	$K_F=7$ $\times 10^{-4}$	$K_F=8$ $\times 10^{-4}$	$K_F=9.48$ $\times 10^{-4}$	$K_F=1$ $\times 10^{-3}$
$\mu_1(\text{min})$	56.13	46.71	38.94	32.55	42.66	48.14	56.22	59.06
σ_r^2	0.2166	0.2395	0.2614	0.2843	0.2294	0.2269	0.2235	0.2221

Approximativement, la variance réduite (σ_r^2) n'est pas influencée par la constante de Freundlich. Au contraire, elle est plus influencée par l'intensité d'adsorption (n). Comme le montre la figure IV-14, les valeurs de σ_r^2 ont été interpolées avec la fonction de puissance de l'intensité d'adsorption suivante:

$$\sigma_r^2 = a n^b \quad (\text{IV-1})$$

Où:

- ❖ a= 0.112, b= 3.949, pour le transport de naphtalène à travers le sable de la gue avec 0,33 HMN (n = 1.06).
- ❖ a = 0.596, b = 3.506, pour le transport de naphtalène à travers le sable des Pays-Bas (n = 0.75).

Semra (2003) a proposé une relation de σ_r^2 pour l'ADE avec une isotherme linéaire en fonction de D_L , u_m et L.

$$\sigma_r^2 = \frac{2 D_L}{u_m L} \quad (\text{IV-2})$$

La substitution des résultats obtenus dans l'équation (IV-2) donne:

$\sigma_r^2 = 0.101$, pour le transport de naphtalène à travers le sable de la gue avec 0.33 HMN.

$\sigma_r^2 = 0.568$, pour le transport de naphtalène à travers le sable des Pays-Bas.

σ_r^2 calculé par l'équation (IV-2) est approximativement égal à la constante (a) dans l'équation (IV-1). Par conséquent, l'équation (IV-1) peut s'écrire comme suit:

$$\sigma_r^2 = \frac{2 D_L}{u_m L} n^b \quad (\text{IV-3})$$

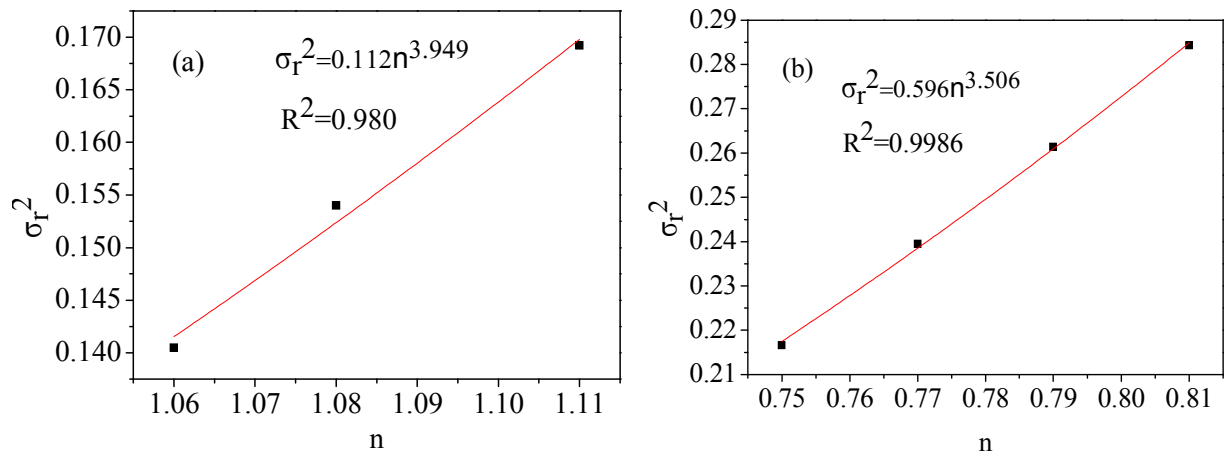


Figure IV- 14: Tracés de variance réduite en fonction de l'intensité d'adsorption pour le transport du naphthalène à travers: (a) le sable Gue avec 0.33 HMN, (b) le sable des Pays-Bas.

2. 2. 3. Isotherme d'adsorption non linéaire de Langmuir

Les expériences utilisées pour valider le modèle sont celles réalisées par Dridi-Dhaouadi (1997). Il s'agit d'une série d'expériences réalisées par des équipements de chromatographie HPLC traditionnelle comprenant une pompe à piston «Water 515» HPLC (une pompe de ce type permet de conserver des flux constants pendant plusieurs jours sans interruption), une colonne en acier inoxydable (hauteur 10 cm et diamètre intérieur 0.8 cm) alimentée en continu vers le haut, un by-pass et un détecteur recevant mis en ligne en sortie de la colonne avec acquisition des données sur ordinateur. Les expériences de traçage sont réalisées sur un environnement poreux non contaminé, sable des Pays-Bas comme phase réactive, le débit d'eau est de 0.96 ml/min. Les données opérationnelles et géométriques sont rassemblées dans les tableaux IV-11 et IV-12.

Tableau IV- 11: Caractéristiques de la colonne et composition du milieu poreux utilisé par Dridi-Dhaouadi (1997).

Colonne	Masse volumique (kg/m ³)	Diamètre des particules (m)	Θ (cm ³ /cm ³)
Sable des Pays-Bas	2600	157×10^{-6}	0.48

Tableau IV- 12: Données utilisées pour la simulation des courbes de percée (Dridi-Dhaouadi, 1997).

Réactif	K_L (l/mol)	S_{max} (mol/kg)
Naphtalène	5700	8.6×10^{-6}

La validation de la solution numérique consiste à ajuster les courbes de percée expérimentales obtenues par Dridi-Dhaouadi (1997) à celles obtenues à partir de la résolution de l'équation de transport dans le cas de Langmuir, en optimisant les paramètres du transport des solutés pour chaque courbe. Dans cette partie, les deux modèles ADE et PNE sont comparés avec le code de calcul IMPACT qui est présenté dans le chapitre I.

Les résultats présentés dans le tableau IV-13 révèlent que le modèle PNE donne une meilleure description des courbes de percée pour les faibles concentrations (Figure IV-15). En revanche, Les deux modèles ADE et PNE sont plus appropriés pour la simulation des courbes de percée par rapport au code de calcul IMPACT. À l'instar des résultats trouvés dans le cas de l'isotherme non linéaire de Freundlich, le coefficient de dispersion augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, la teneur en eau immobile et le coefficient de transfert de masse changent en fonction de la concentration initiale.

Tableau IV- 13: Optimisation des paramètres du transport des solutés pour les modèles PNE non linéaire et ADE non linéaire (cas de l'isotherme de type Langmuir).

$C_0(\text{mol/l})$	Modèle	$D_L (\text{m}^2/\text{s})$ $\times 10^5$	θ_{im}	$\alpha(\text{s}^{-1})$	R^2	RMSE
$C_0=40\%S_w$ $=9.375 \times 10^{-5}$	ADE	6.76	-	-	0.976	0.057
	PNE	5.395	0.03796	5.314×10^{-5}	0.994	0.027
	IMPACT	-	-	-	0.881	0.124
$C_0=70\%S_w$ $=1.64 \times 10^{-4}$	ADE	5.86	-	-	0.966	0.072
	PNE	6.19	0.0115	1.176×10^{-6}	0.966	0.072
	IMPACT	-	-	-	0.874	0.135
$C_0=80\%S_w$ $=1.875 \times 10^{-4}$	ADE	8.38	-	-	0.994	0.027
	PNE	8.859	0.0114	5.948×10^{-5}	0.994	0.027
	IMPACT	-	-	-	0.869	0.141

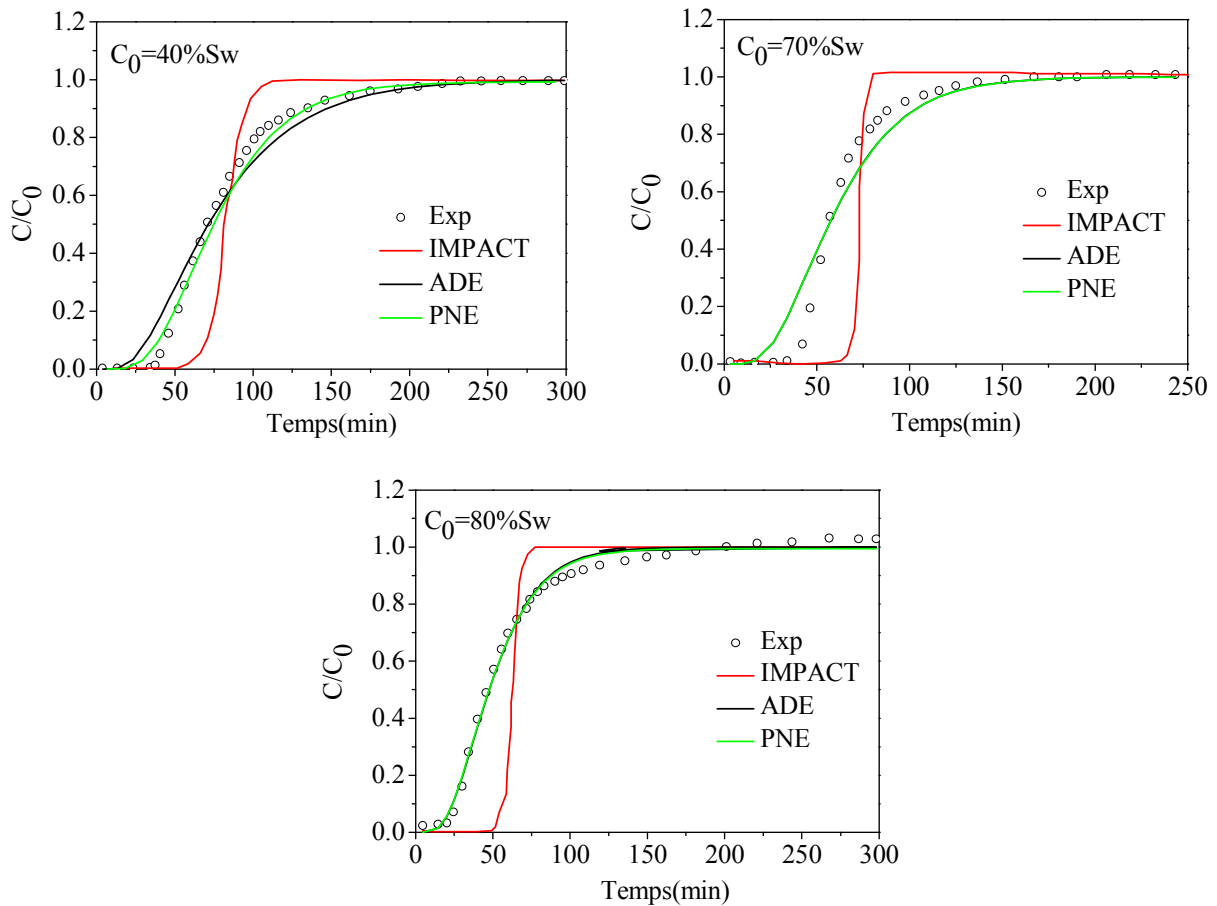


Figure IV- 15: Points expérimentaux et les courbes de percée calculées à l'aide des modèles ADE, PNE et IMPACT (cas de l'isotherme de type Langmuir).

Les figures IV-16, 17 présentent: les concentrations expérimentales et les concentrations calculées par les modèles ADE et PNE, le tracé des résidus (e_i) pour les concentrations mesurées. Les résultats obtenus confirment que le modèle PNE est plus approprié par rapport au modèle ADE.

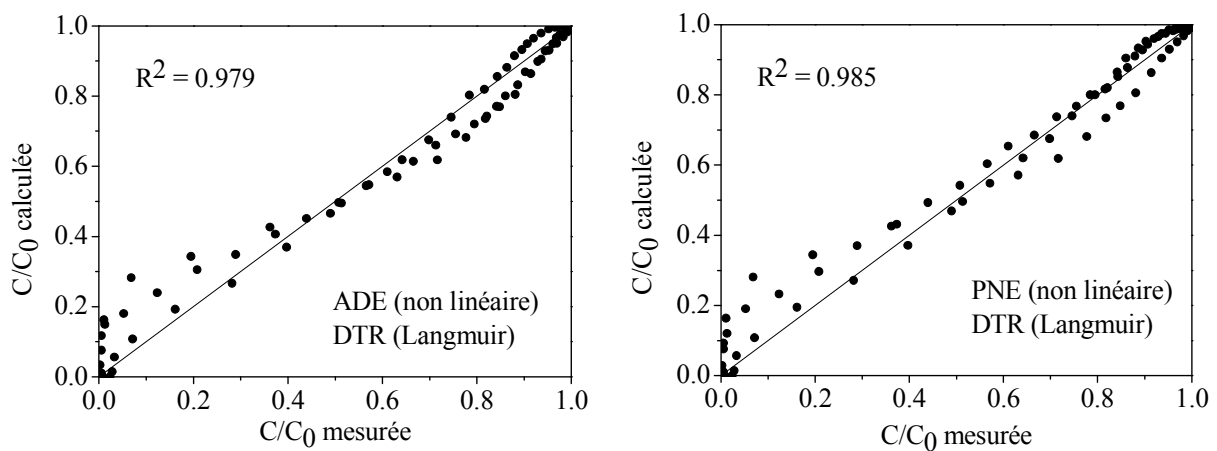


Figure IV- 16: Ajustement des concentrations mesurées et calculées par les modèles PNE et ADE (cas de l'isotherme de type Langmuir).

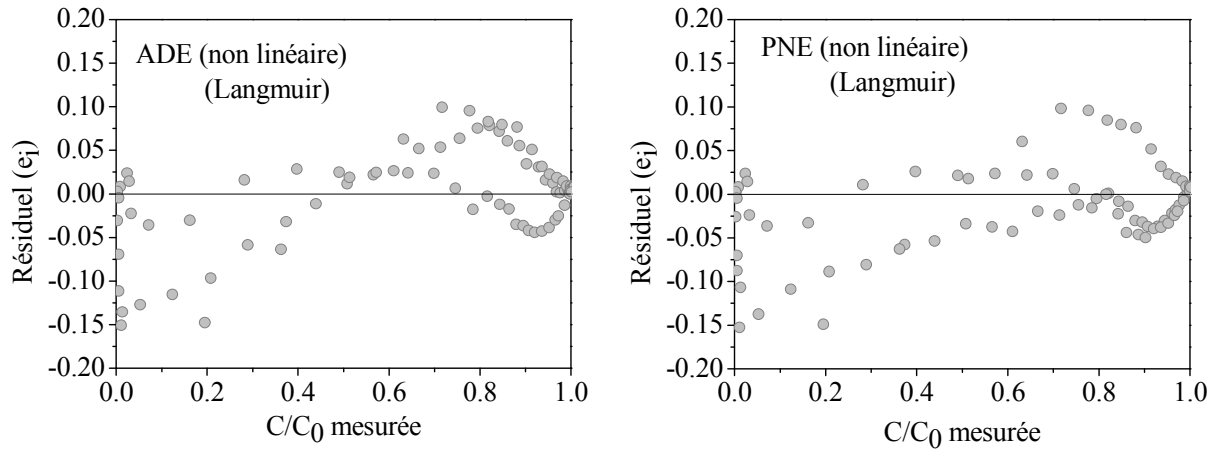


Figure IV- 17: Tracés résiduels des concentrations calculées par PNE et ADE (cas de l'isotherme de type Langmuir).

La figure IV-18 présente l'effet de K_L et S_{max} sur les courbes de percée. On observe que la dispersion des solutés diminue avec l'augmentation de K_L à $S_{max}=0.0086$ (mol/kg) et avec l'augmentation de S_{max} à $K_L=5700$ (l/mol).

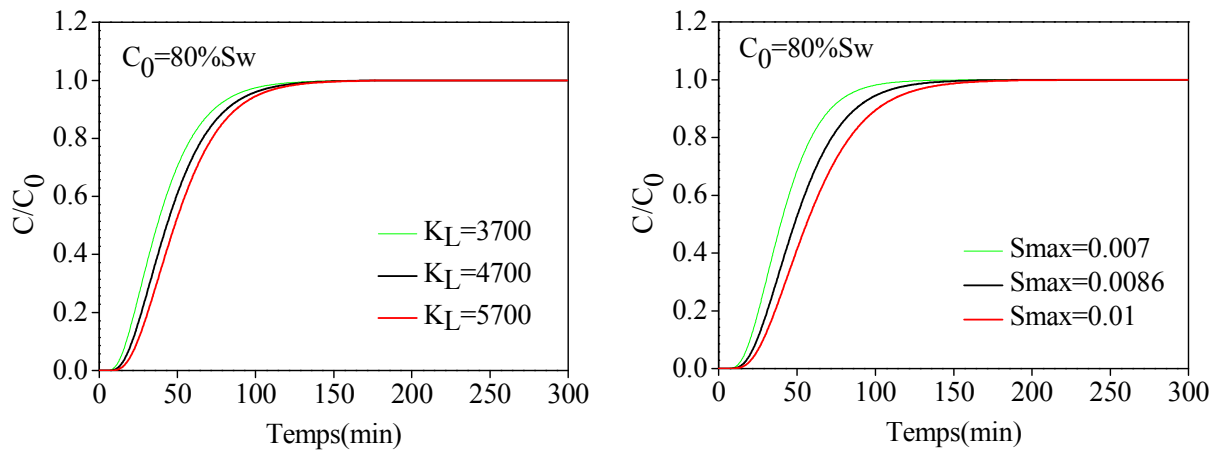


Figure IV- 18: Courbes de percée simulées à $C_0 = 80\% S_w$ (cas de l'isotherme de type Langmuir): (a) effet de K_L et (b) effet de S_{max} .

Tableau IV- 14: Moments statistiques pour divers paramètres d'adsorption (cas de l'isotherme de type Langmuir).

Moments statistiques	$K_L = K_{Lm} = K_{Lim} = 5700$ (l/mol)			$S_{max} = 0.0086$ (mol/kg)		
$C_0 = 40\% S_w$	$S_{max} = 0.007$	$S_{max} = 0.0086$	$S_{max} = 0.01$	$K_L = 3700$	$K_L = 4700$	$K_L = 5700$
μ_1 (min)	68.72	83.59	96.56	66.80	76.02	83.59
σ_r^2	0.2884	0.2554	0.2382	0.3568	0.2974	0.2554

3. Comparaison entre les différents algorithmes

Pour déterminer les paramètres de transport du soluté, nous avons utilisé l'algorithme de levenberg-marquardt (LM), l'algorithme génétique (GA) et l'algorithme de recuit simulé (SA) qui sont présentés par les fonctions MATLAB "lsqcurvefit", "ga" et "simulannealbnd" (MATLAB Toolbox, 2014b), respectivement. Les paramètres utilisés par MATLAB pour les algorithmes GA et SA sont donnés dans le tableau IV-15.

Afin d'améliorer l'ajustement des courbes de percée, les méthodes non classiques (GA, SA) et la méthode classique de Levenberg – Marquardt ont été hybridés. L'étape de base de l'algorithme consiste à utiliser les valeurs obtenues des paramètres du transport de soluté par GA ou SA comme un point de départ dans l'algorithme de Levenberg– Marquardt; puis nous calculons les nouvelles valeurs des paramètres du transport de soluté par la méthode de Levenberg – Marquardt. Pour tous les algorithmes, avant l'optimisation des paramètres, nous avons également spécifié les limites inférieure et supérieure du point de départ issues de la littérature:

$$D_m(\text{m}^2/\text{s}) \in [10^{-14}, 0.1], \theta_{im} \in [10^{-14}, 0.1] \text{ et } \alpha (\text{s}^{-1}) \in [10^{-14}, 0.1]$$

Point de départ: $D_m = 0.1 \text{ m}^2/\text{s}$, $\theta_{im} = 0.1$, $\alpha = 0.1 \text{ s}^{-1}$.

Tableau IV- 15: Paramètres de GA et SA.

Algorithmes	GA	SA
	Type de la population: Double vecteur	Type de la fonction: Recuit rapide
	Taille de la population: 50	Température initiale: 100
	Nombre de générations: 100	Tolérance: 10^{-6}
Paramètres	Méthode de sélection: Roulette	Variation de la fonction T: Variation exponentielle de T
	Type de croisement: Un point	
	Probabilité de croisement: 0.80	
	Probabilité de mutation: 0.01	
	Tolérance: 10^{-6}	

3.1 Comparaison basée sur la performance de prédiction

Les valeurs de RMSE pour les différents algorithmes LM, GA, SA, LM+GA et LM+SA sont présentés dans les figures IV-19, 20. Ces valeurs présentent la performance de chaque algorithme pour la prédiction des courbes de percée ainsi l'estimation des paramètres

du transport des solutés pour les deux modèles PNE linéaire et ADE linéaire dans le cas de Chromo1 (1ml/min). Il a été également constaté que les valeurs de RMSE obtenues à l'aide LM+GA, et LM+SA sont petites par rapport à celles des autres algorithmes dans le cas du PNE. En revanche, les valeurs de RMSE sont à peu près les mêmes dans le cas d'ADE.

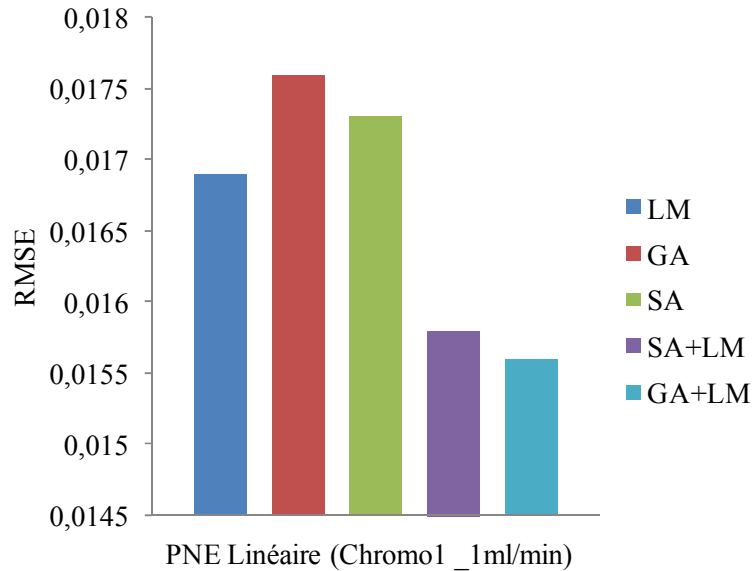


Figure IV- 19: Comparaison des valeurs de RMSE pour les différents algorithmes dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).

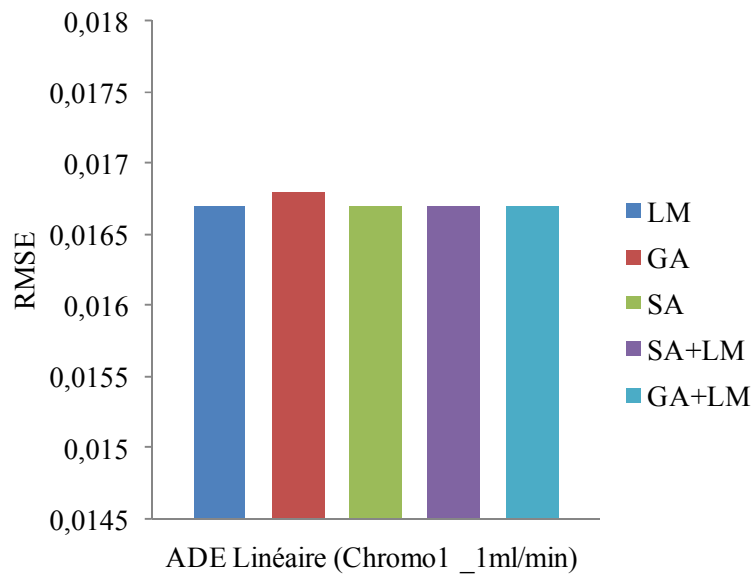


Figure IV- 20: Comparaison des valeurs de RMSE pour les différents algorithmes dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).

3.2 Temps d'exécution

Les figures ci-dessous, montrent la comparaison entre les différents algorithmes en terme de temps d'exécution (Running time), il est évident de voir que les algorithmes: LM et

SA convergent vers l'optimum pour un temps d'exécution faible par rapport aux autres algorithmes. Ces algorithmes (LM et SA) peuvent être considérés comme des algorithmes plus efficaces en termes de temps d'exécution. Aussi, l'application du modèle ADE est plus rapide par rapport au modèle PNE.

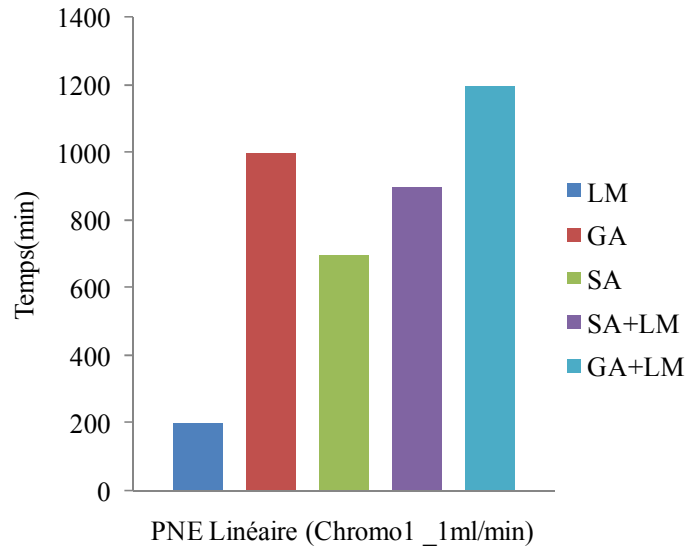


Figure IV- 21: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).

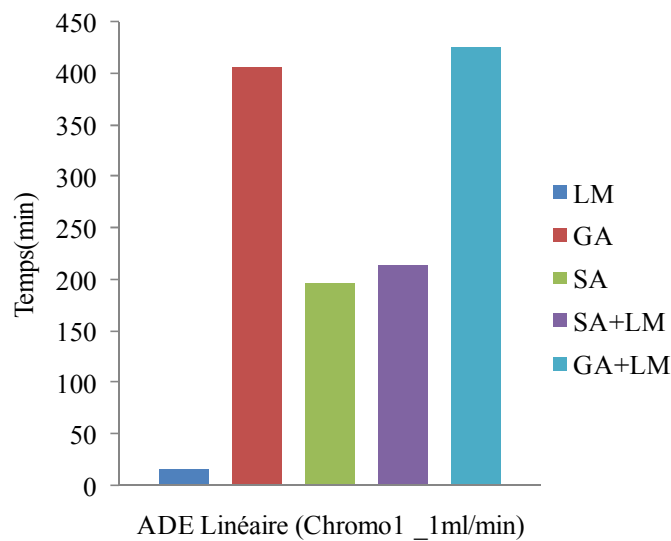


Figure IV- 22: Comparaison des algorithmes en termes de temps d'exécution dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).

3.3 Nombre d'itérations pour atteindre l'optimum

Les figures IV-23, 24 présentent une comparaison en terme de nombre d'itérations lors de l'utilisation des algorithmes: LM, GA, SA, LM+GA et LM+SA pour les modèles du transport PNE et ADE.

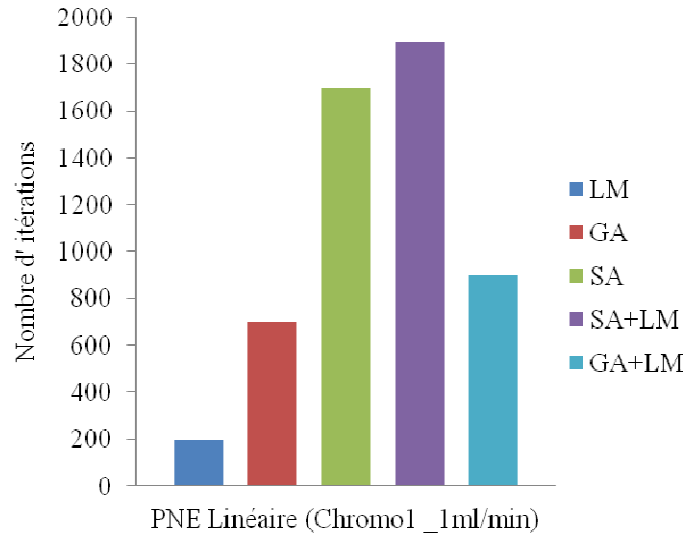


Figure IV- 23: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations dans le cas du PNE linéaire (Chromo1_1ml/min).

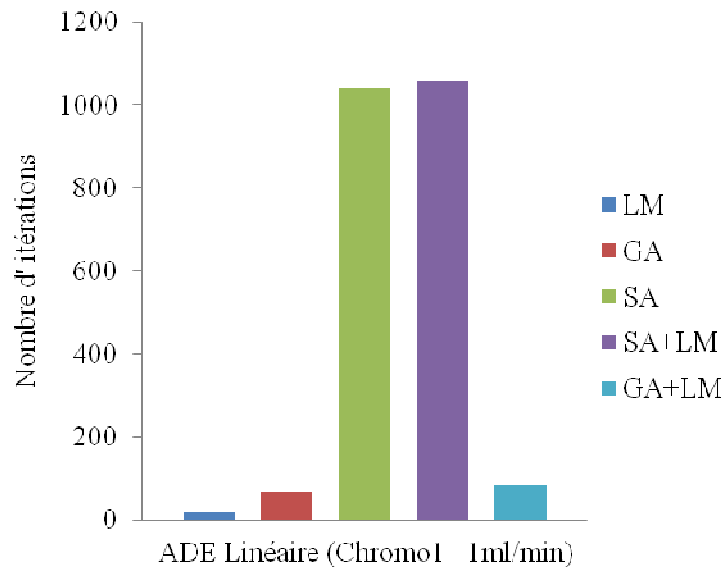


Figure IV- 24: Comparaison des algorithmes en termes de nombre d'itérations dans le cas d'ADE linéaire (Chromo1_1ml/min).

On voit que les algorithmes LM, GA et LM+GA convergent vers la solution optimale et ceci pour un faible nombre d'itération que pour les autres algorithmes. On peut constater que les algorithmes (SA, SA+LM) convergent vers la solution optimale, cependant le nombre d'itération doit être très important avant d'avoir un résultat satisfaisant. On voit aussi que le nombre d'itération est plus faible pour le modèle ADE.

Le tableau IV-16 présente les différents algorithmes d'optimisation utilisés pour évaluer les paramètres de transport des solutés qui sont LM, GA, SA et leur algorithme hybride à savoir (GA+LM, SA+LM) pour les deux modèles ADE et PNE. Les figures précédentes sont basées sur les résultats du tableau IV-16, ces résultats sont obtenus par

l'optimisation dans le cas du PNE linéaire Chromo1. Les valeurs de la fonction objective confirment les valeurs du coefficient R^2 et de l'erreur RMSE.

Tableau IV- 16: Comparaison entre les différentes méthodes d'optimisation.

Débit (ml/min)	Modèle	Outils	D_m (m^2/s) $\times 10^7$	Θ_{im}	α (s^{-1}) $\times 10^5$	Fobj $\times 10^3$	R^2	RMSE	
1	PNE	LM	3.98	0.199	3.34	7.70	0.9978	0.0169	
		GA	3.80	0.0998	3.90	8.30	0.9977	0.0176	
		SA	3.40	0.0966	7.69	8.10	0.9977	0.0173	
		GA+LM	3.49	0.103	3.84	6.60	0.9982	0.0156	
		SA+LM	3.51	0.107	3.91	6.70	0.9981	0.0158	
	ADE	LM	3.11	-	-	7.50	0.9979	0.0167	
		GA	3.17	-	-	7.60	0.9979	0.0168	
		SA	3.09	-	-	7.60	0.9979	0.0167	
	2	PNE	LM	10.5	0.250	23.2	14.7	0.9961	0.0233
			GA	8.77	0.0995	21.4	15.2	0.9966	0.0218
SA			8.20	0.0680	21.5	14.8	0.9967	0.0215	
GA+LM			8.55	0.0995	21.3	15.0	0.9966	0.0217	
SA+LM			8.23	0.0689	20.6	14.7	0.9967	0.0214	
ADE		LM/GA/ SA	7.74	-	-	25.9	0.9942	0.0284	
5	PNE	LM	37.4	0.0957	2.85	0.156	0.9999	0.0026	
		GA	37.7	0.0993	0.553	0.140	0.9999	0.0025	
		SA	47.9	0.267	8.30	0.224	0.9999	0.0031	
		GA+LM	37.6	0.0990	0.838	0.137	0.9999	0.0024	
		SA+LM	35.5	0.0517	1.66	0.157	0.9999	0.0026	
	ADE	LM/GA/ SA	33.3	-	-	0.150	0.9999	0.0026	

En conclusion on peut dire que la plate-forme de comparaison des performances des différents algorithmes confirme bien les résultats détaillés dans la présentation des algorithmes; et ceci en termes de qualité de prédiction (la valeur de la fonction objective ou

RMSE), de rapidité de convergence (Running time) et du nombre d'itération pour atteindre l'optimum. D'après cette étude on peut classer les algorithmes de la manière suivante (des plus efficaces aux moins efficaces): LM+GA, LM+SA, GA, SA, LM.

4. Prédiction des paramètres des isothermes d'adsorption

Dans le domaine de la contamination des eaux souterraines, les isothermes d'adsorption sont la partie la plus importante de l'étude du transport des contaminants dans le sol. Cependant, les paramètres des isothermes d'adsorption de ces contaminants sont limités par la composition du sol et la capacité de ces contaminants à s'adsorber à travers le sol.

Dans cette partie, nous utilisons le modèle numérique élaboré pour l'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption à partir de courbes de percée.

Les tableaux IV-17, 18, 19 présentent les données expérimentales utilisées pour l'obtention des paramètres d'adsorption dans le cas d'ADE linéaire et non linéaire.

Tableau IV- 17: Données expérimentales (cas d'une isotherme linéaire).

Diamètre de la colonne (cm)	L (cm)	K_d (l/kg HMN)	ρ (g/ cm ³)	d_p (µm)	Θ (cm ³ /cm ³)
1	6.4	671	0.505	215	0.836

Tableau IV- 18: Données expérimentales (cas d'une isotherme de type Freundlich).

Colonne	Densité (kg/m ³)	d_p (µm)	Masse (g)	Taux d'imprégnation (%)	Θ (cm ³ /cm ³)
Sable de Gue avec HMN	2650	165	8.01	0.33	0.54

Tableau IV- 19: Données utilisées pour la simulation des courbes de percée.

Soluté	n	K_F (mol/g)/(mol/l) ⁿ	C_0 (mol/l)
Naphtalène (8%Sw)	1.06	$1.3 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$

Les résultats présentés dans les tableaux IV-20, 21 montrent que notre modèle numérique peut être également utilisé pour la prédiction des paramètres d'adsorption.

Tableau IV- 20: Optimisation de paramètres d'adsorption dans le cas d'ADE linéaire.

Débit (ml/min)	K_d (l/kg HMN)	D_L (m ² /s)	R^2	RMSE
1	678.7	3.299×10^{-7}	0.9991	0.01087
2	691.2	9.255×10^{-7}	0.9994	0.00913
5	669.6	3.337×10^{-6}	0.9999	0.00254

Tableau IV- 21: Optimisation de paramètres d'adsorption dans le cas d'ADE non linéaire.

C_0 (mol/l)	K_F (mol/g)/(mol/l) ⁿ	n	D_L (m ² /s) $\times 10^6$	R^2	RMSE
2.17×10^{-4}	0.0103	0.9725	4.55	0.9998	0.00493
1.9×10^{-4}	0.0100	0.9992	2.796	0.9999	0.00458
9.5×10^{-5}	0.0098	1.0010	2.360	0.9997	0.00702

5. Conclusion

En conclusion, on peut dire que le modèle du non équilibre physique est plus utilisé pour les faibles concentrations. Les algorithmes hybrides (GA+LM, SA+LM) sont plus performants que les algorithmes GA, SA et LM. En outre, les paramètres de transport des solutés sont influencés par le changement du débit et de la concentration initiale. Une nouvelle relation est proposée pour calculer la variance réduite (σ_r^2) en fonction du coefficient de dispersion, la vitesse de l'eau dans la phase mobile, la longueur de la colonne et l'intensité d'adsorption.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Conclusion et perspectives

La modélisation du transport des contaminants dans un milieu poreux est un enjeu important pour appréhender le risque de pollution des sols et des eaux souterraines.

Notre étude a eu pour objectif de modéliser le transport d'un soluté non linéairement interactif à travers un milieu poreux homogène en utilisant le modèle du non équilibre physique. Notre code de calcul est capable de résoudre l'équation d'advection – dispersion et l'équation du modèle mobile – immobile dans les deux cas de sorption linéaire et non linéaire.

L'exploitation des résultats est basée sur la résolution numérique (méthode des volumes finis) de l'équation de transport qui aboutit à des courbes de percée (DTS pour le traceur inerte et DTR pour le traceur interactif).

Les résultats de la simulation et de l'optimisation montrent que:

- Le modèle PNE non linéaire de Freundlich ou de Langmuir donne une bonne représentation de la courbe de percée pour les faibles concentrations. Par contre, le modèle ADE est plus approprié pour les fortes concentrations.
- L'adsorption de soluté augmente avec l'augmentation de la constante de Freundlich et elle diminue avec l'augmentation de l'intensité d'adsorption.
- La variance réduite (σ_r^2) dépend du coefficient de dispersion, la vitesse de l'eau dans la phase mobile, la longueur de la colonne et de l'intensité d'adsorption dans le cas de l'isotherme de type Freundlich.
- Les méthodes d'optimisation hybrides (GA+LM, SA+LM) sont plus performantes que les algorithmes GA, SA et LM.
- L'augmentation du débit et de la concentration initiale favorisent la dispersion des solutés.
- Le débit et la concentration initiale influent sur la teneur en eau immobile et le coefficient de transfert de masse.
- L'application du modèle ADE est plus rapide par rapport au modèle PNE.
- Afin de mettre plus de flexibilité de notre modèle numérique, le code de calcul est appliqué pour évaluer les paramètres des isothermes d'adsorption.

En termes de perspectives de recherche sur le transport des solutés réactifs à travers un milieu poreux et afin de valider les conclusions apportées ici, nous recommandons les axes de travail suivants:

- Une étude expérimentale est nécessaire pour obtenir l'effet de la concentration initiale, le débit et la longueur de la colonne sur le coefficient de transfert de masse, la teneur en eau immobile et le coefficient de dispersion.
- Combinaison entre le modèle du non équilibre physique (PNE) et le modèle du non équilibre chimique (CNE) car le modèle PCNE fournit la flexibilité à décrire indépendamment des effets du non équilibre physique et chimique.

REFERENCES

Références

- Aarts, E. H. L., and Korst, J., *Simulated Annealing and Boltzmann Machines.*, Wiley, New York, 1988.
- Ababou, R., Mclaughlin, D. B., and Gelhar, L. W., 'Three-dimensional groundwater flow in random media', Tech.Rep. 318, R. M. Parsons Lab., Dept. of Civ. Eng., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, 1988.
- Appert-Collin, J. C., Dridi-Dhaouadi S., Simonnot M. O., Sardin M., Nonlinear sorption of naphtalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media. *Physics and Chemistry of the Earth* (24, 6): 543-549. 1999.
- Appert-Collin, J. C., Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les milieux poreux naturels: du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 162 p. 1999.
- Aziz, K., and Settari, A., *Petroleum Reservoir Simulation.* Applied Science Publishers, London, 135-139. 1979.
- Balsa-Canto, E., Alonso, A. A., and Banga, J. R., A novel, efficient and reliable method for thermal process design and optimization. Part I: theory, *Journal of Food Engineering*, 52: 227-234. 2002.
- Banga, J. R., Balsa-Canto, E., Moles, C. G., and Alonso, A. A., Improving food processing using modern optimization methods, *Trends in Food Science and Technology*, Volume 14, Issue: 4, 131-144. 2003.
- Bear, J. *Hydraulics of groundwater*, McGraw-Hill, New York. 1979.
- Becker, R. W., and Lago, G. V., A global optimization algorithm, In *Proceedings of the 8th Allerton Conference on Circuits and Systems Theory*, 3-12, 1970.
- Benhabib, K., Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille, Thèse en Génie des Procédés, INPL, Nancy. 2005.
- Benson, D. A., *The Fractional Advection–Dispersion Equation: Development and Application*, PhD Dissertation, University of Nevada Reno, 1998.
- Benson, D. A., Wheatcraft, S. W., and Meerschaert, M. M., Application of a fractional advection–dispersion equation, *Water Resour. Res.*, vol. 36, pp. 1403–1412. 2000.
- Berkowitz, B., and Scher, H., On characterization of anomalous dispersion in porous and fractured media, *Water Resour. Res.*, vol. 31, pp. 1461–1466. 1995.
- Berkowitz, B., Klafter, J., Metzler, R., and Scher, H., Physical pictures of transport in heterogeneous media: Advection–dispersion, random-walk, and fractional derivative formulations, *Water Resour. Res.*, vol. 38, pp. 9-1-9-12, 2002.
- Bergou, E. H., Méthodes numériques pour les problèmes des moindres carres, avec application a l'assimilation de données, Thèse de Doctorat en Mathématiques appliquées, INP Toulouse-France, 152 p. 2014.
- Biegler, L.T., Cervantes, A.M., Wächter, A., Advances in simultaneous strategies for dynamic process optimization, *Chemical Engineering Science*, 57 (4): 575-593. 2002.
- Bock, H. G., Plitt, K. J., A multiple shooting algorithm for direct solution of optimal control problems. Ninth IFAC world congress, Budapest, 1984.
- Bonabeau, E., Dorigo, M., and Theraulaz, G., Inspiration for optimization from social insect behaviour. *Nature*, 406, 39–42. 2000.

- Bond, W.J. and Wierenga, P.J., Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns, *Water Resources Research*, 26 (10), pp 2475-2481. 1999.
- Bouri, S., Optimisation de la production et de la structure d'énergie électrique par les colonies de fourmis, thèse de doctorat, Université Jilali Liabès, 2007.
- Brusseu, M.L., Jessup, R.E., Rao, P.S.C., Modeling transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium, *Water Resour. Res.*, 25, 1971-1988. 1989.
- Brusseu, M.L., Jessup, R.E., and Rao, P. S. C., Non-equilibrium sorption of organic chemicals - Elucidation of rate-limiting processes, *Environmental Science & Technology*, 25, 1, 134-142, 1991a.
- Brooks, S. P., and Morgan, B. J. T., Optimization using simulated annealing *The Statistician*, (44), 241-257. 1995.
- Brusseu, M.L., Larsen, T., and Christensen, T. H., Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic-chemicals in low organic-carbon aquifer materials, *Water Resources Research*, 27 (6). 1137-1145, 1991b.
- Burke, E. K., and Kendall, G., "Evaluation of Two Dimensional Bin Packing Problem using the No Fit Polygon", *Proceedings of the 26th International Conference on Computers and Industrial Engineering*, Melbourne, Australia, 15-17, pp 286-291. 1999.
- Carrasco, E. F., and Banga, J. R., Dynamic optimization of batch reactors using adaptive stochastic algorithms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (6), 2252-2261. 1997.
- Cervantes, A., and Biegler, L.T., Optimization strategies for dynamic systems. In Floudas, C. and Pardalos, P. (Eds), *Encyclopedia of Optimization*, Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- Cervantes, A., Tonelli, S., Brandolin, A., Bandoni, A., and Biegler, L., Large-scale dynamic optimization of a low density polyethylene plant, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 24, Issues: 2-7, 983-989. 2000.
- Cekhova, E., Barton, P. I., and Gorak, A., Optimal operation processes of discrete-continuous biochemical processes, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 24, Issues: 2-7, 1167-1173. 2000.
- Chen, S., Smith, S., Commonality and genetic algorithms. Technical Report CMU-RI-TR- 96-27, the Robotic Institute, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, 1996.
- Chen, Y. M., Abriola, L. M., Alvarez, P. J. J., Anid, P. J., Vogel, T. M., Modeling transport and biodegradation of benzene and toluene in sand aquifer material: comparison with experimental measurements, *Water Resour. Res.*, 28(7). 1992.
- Cederberg, G.A., Street, R.L., and Leckie, J.O., A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems. *Water Resour. Res.*, 21: 1095-1104. 1985.
- Černý, V., A thermodynamical approach to the travelling salesman problem: an efficient simulation algorithm. *Journal of Optimization Theory and Applications*, 45:41-51, 1985.
- Clifton, P. M., Sagar, B., and Baa, R. G., 'Stochastic groundwater traveltime modeling using a Monte Carlo technique', in *International Association of Hydrogeologists Memoires: Hydrogeology of Racks of Low Permeability*, Tucson, Arizona, 17, (I), 319-329. 1985.
- Coats, K. H., Smith, B. D., Dead-end pore volume and dispersion in porous media. *Soc. Pet. Eng. J.* 4, 73-84. 1964.
- Comegna, V., Coppola, A. and Sommella, A., Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns, *Journal of Contaminant Hydrology*, 50 (1-2). 121-138. 2001.

- Conn, A. R., Gould, N. I. M., and Toint, Ph. L., Trust-Region Methods, MPS/SIAM Ser. Optim., SIAM, Philadelphia, 2000.
- Delhomme, J. P., 'Spatial variability and uncertainty in groundwater flow parameters: a geostatistical approach', *Water Resour. Res.*, 15, 269-280. 1979.
- Desai, R. H., and Patil, R. B., SALO: Combining simulated annealing and local optimization for efficient global optimization. In Proceedings of the 9th Florida AI Research Syposim (FLAIRS '96), Key West, FL, pp. 233-237. 1996.
- Dorigo, M., Optimization, learning and natural algorithms, Ph.D. Thesis, Politecnico di Milano, Milano, 1992.
- Dorigo, M., Maniezzo, V., and Colorni, A., The ant system: optimization by a colony cooperating agents. *IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics*, B26, 29-41. 1996.
- Dridi-Dhaouadi, S., Contribution à l'étude du transport d'hydrocarbures polyaromatiques en milieu poreux naturel saturé: expériences en colonne et modélisation des processus d'équilibre et des cinétiques d'interaction. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 186 p. 1997.
- Ewin, R., E., Wang, H., A summary of numerical methods for time dependent advection-dominated partial differential equations, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, Volume 128, Issues:1-2: 423-445. 2001.
- Fauré, M. H., Sardin, M., Vitorge, P., Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations, *Journal of contaminant Hydrology* 21(1-4). 1996.
- Fesch C., Simon W., Haderlein S.B., Reichert P., and Schwarzenbach R.P., Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: experiments, process identification and modeling, *J. Contam. Hydrol.*, 33, 1998a.
- Fevrier, L., Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate: Approche en colonnes de laboratoire. Thèse de Doctorat INSA, Lyon. 2001.
- Fikar, M., Latifi, M.A., Corriou, J.P. and Creff, Y., CVP-based optimal control of an industrial depropanizer column, *Computers and Chemical Engineering*, Volume 24, Issues:2-7: 909- 915. 2000.
- François, O., Global optimization with exploration/selection Algorithms and simulated annealing, *The Annals of Applied Probability*, Vol. 0, No. 0, 1-24. 2001.
- Gao, G., Zhan, H., Feng, S., Huang, G., Mao, X., Comparison of alternative models for simulating anomalous solute transport in a large heterogeneous soil column, *J. Hydrol.*, 377: 391-404, 2009.
- Gaudet, J. P., Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés: mesures et simulation. Thèse de Doctorat INP. Grenoble-France, 239 p. 1978.
- Gaudet J. P., H. Jegat, G. Vachaud et Wierenga P.J., Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal* 41(4), pp. 665-671, 1977.
- Giacobbo, F., Marseguerra, M., and Zio, E., Solving the inverse problem of parameter estimation by genetic algorithms: the case of a groundwater contaminant transport model, *Annals of Nuclear Energy*, 29, 967-981. 2002.
- Gilat, A., Subramaniam, V., Numerical methods for engineers and scientists: An introduction with applications using matlab, third edition, John Wiley & Sons, Inc. 2014.
- Gill, P. E., Murray, W. and Wright, M. H., Practical Optimization, Academic Press: London, 1981.

- Goldberg, D. E., Genetic algorithms in search, optimization, and machine learning, Addison-Wesley Publishing Company, N.Y, 1989.
- Graham, W. D., and McLaughlin, D., 'Stochastic analysis of nonstationary subsurface solute transport, 2. conditional moments', *Water Resour. Res.*, 25, 2331-2355. 1989.
- Gutjahr, A.L., Fast fourier transforms for random field generation, N.M. Tech Project Report, 106 pp. 1989.
- Halhal, D., Walters, G., Ouazar, D., and Savic, D., Water network rehabilitation with a structured messy genetic algorithm. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 123(3):137–146. 1997.
- Hao, J. K., Galinier, P., Habib, M., Méta heuristiques pour l'optimisation combinatoire et l'affectation sous contraintes, *Revue d'Intelligence Artificielle*, Vol: No. 1999.
- Harmand, B., Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable, Thèse en Génie des Procédés, INPL, Nancy. 1996.
- Hasseine, A., Modélisation des colonnes d'extraction liquide-liquide a base de la résolution du bilan de population. incorporation des phénomènes de rupture et de coalescence des gouttes, thèse de doctorat, université de Constantine, 2007.
- Hoeksema, R.J., and Kitanidis, P. K., 'Analysis of the spatial structure of properties of selected aquifers', *Water Resour. Res.*, 21. 563-577. 1985.
- Huang, G., Huang, Q., Zhan, Evidence of one-dimensional scale-dependent fractional advection–dispersion, *Trans. Porous Media*, Vol 18. pp 278–345. 2006.
- Jauzein, M., Andre, C., Margrita, R., Sardin, M., and Schweich, D., A flexible computer code for modelling transport in porous media "IMPACT", *Geoderma* (44): 93-113. 1989.
- Jayaraman, V. K., Kulkarni, B. D., and Shelokar, P., Ant colony framework for optimal design and scheduling of batch plants. *Computers & Chemical Engineering*, 24, 1901. 2000.
- Jaynes, D. B., Logsdon, S. D., Horton, R., Field method for measuring mobile/immobile water content and solute transfer rate coefficient, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 59, 352-356. 1995.
- Journel, A. G., and Huijbregts, CH. J., *Mining Geostatistics*, Academic Press, London, 600 pp. 1978.
- Juselius, C., A topographical method for global optimization, Master thesis, Abo Akademi (In Swedish), 1989.
- Kaabeche, K., Etude du transport de soluté réactif dans un milieu poreux chimiquement hétérogène. Thèse de doctorat, université de Constantine -Algérie, 2012.
- Kabouche, A., Meniai, A., Hasseine, A., Estimation of Coalescence Parameters in an Agitated Extraction Column Using a Hybrid Algorithm, *Chem. Eng. Technol.* 34, No. 5, 784–790. 2011.
- Kartha, S. A., and Srivastava, R., Effect of immobile water content contaminant transport in unsaturated zone, *Journal of hydro-environment research*, Volume 1, 206-215. 2008.
- Kirkpatrick, S., Gelatt, C. D., and Vecchi, M. P., Optimization by Simulated Annealing, *Science*, 220, 671-680. 1983.
- Kitanidis, P. K. and Vomvoris, E. D., 'A geostatistical approach to the inverse problem in groundwater modeling (steady-state) and one-dimensional simulations', *Water Resour. Res.*, 19, 677-690. 1983.
- Konikow, L. F., and Bredehoeft, J. D., Ground-water models cannot be validated, Vol. 15, Issue 1, 1992, Pages 75-83. 1992.

- Lang, Y. D., Cervantes, A. M., Biegler, L. T., Dynamic optimization of a batch cooling crystallization process, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (4): 1469- 1477. 1999.
- Lee, M. H., Han, C., and Chang K. S., Dynamic optimization of a continuous polymer reactor using a modified differential evolution algorithm, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (12), 4825-4831. 1999.
- Leij, F. J., Bradford, S. A., Combined physical and chemical nonequilibrium transport model: analytical solution, moments, and application to colloids. *J. Contam. Hydrol.* 110, 87–99. 2009.
- Leineweber, D. B., Efficient reduced SQP methods for the optimization of chemical processes described by large sparse DAE models. *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3 Nr. 613* (ISBN 3-18- 361303-4. Düsseldorf: VDI Verlag GmbH. University of Heidelberg, Heidelberg, Germany, 1999.
- Leineweber, D. B., Bauer, I., Bock, H. G. and Schlöder, J. P., An efficient multiple shooting based reduced SQP strategy for large-scale dynamic process optimization. Part 1: Theoretical aspects, *Computers and Chemical Engineering* 27, 157-166. 2003.
- Leitao, T. E., Lobo-Ferreira, J.P., Valocchi, A.J., Application of a reactive transport model for interpreting non-conservative tracer experiments, The Rio Maior case-study, *J. Contam. Hydrol*, 24 (2), 167-181. 1996.
- Levy, A. V., and Moptalvo, A., The tunneling algorithm for the global minimization of functions, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 6: 15-29. 1985.
- Li, Y., and Ghodrati, M., Preferential transport of nitrate through soil columns containing root channels. *Soil Sci. Soc.Am. J.* 58, 653–659. 1994.
- Liu, F., Anh, V., Turner, I., Numerical solution of the space fractional FokkerPlanck equation. *J. Comput. App, l.Math.* 166 (1). pp 209–219. 2004.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents, *Environmental Science and Technology*, 31 (12), 3341-3347. 1997.
- Luus, R., Okongwu, O. N., and Casamatta, G., Towards practical optimal control of batch reactors, *Chemical Engineering Journal*, Volume 75, Issue: 1, 1-9. 1999.
- Lynch, V.E., Carrera, B.A, Del-Castillo-Negrete, D., Ferreira-Mejias, K.M., Hicks, H.R., Numerical methods for the solution of partial differential equations of fractional order. *J. Comput. Phys.* 192 (2). pp 406–421. 2003.
- Mantoglou, A., and Wilson, J. L., ‘The turning bands method for simulation of random fields using line generation by a spectral method’, *Water Resour. Res.*, 18, 1379-1394. 1982.
- Manuel Alejandro Salaices avila, Experiment and modeling of the competitive sorption and transport of chlorinated ethenes in porous media. Göttingen –Germany. 2005.
- Marcos, L., Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Thèse en Génie des Procédés, Université de Nantes, 2001.
- Masciopinto, C., and Passarella, G., Mass-transfer impact on solute mobility in porous media: A new mobile-immobile model, *J. Contaminant Hydrology.*, vol. 215, pp. 21-28. 2018.
- Marquardt, D., An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Society for Industrial and Applied Mathematics J. Appl. Math.*, 11:431–441. 1963.
- Martello S., Osman I. H., Roucairol C., (eds.) *Meta-Heuristics: Advances and trends in local search paradigms for optimization*, Kluwer, Boston, 1999.
- Matheron, G., 'The intrinsic random functions and their applications', *Advan. Appl. Probab.*, 5, 438-468. 1973.

- MATLAB and Statistics Toolbox Release, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States. 2014b.
- Meerschaert, M. M., Tadjeran, C., Finite difference approximations for fractional advection dispersion flow equations. *J. Comput. Appl. Math.*, 172 (1). pp 65–77. 2004.
- Mekarapiruk, W., and Luus, R., Optimal control by iterative dynamic programming with deterministic and random candidates for control, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39 : 84-91, 2000.
- Merzougui, A., Expérimentation, simulation et optimisation des équilibres de phases. Thèse de doctorat, université de Mohamed Khider-Biskra-Algérie, Janvier, 2013.
- Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., Teller, E., Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21 (6): 1087, 1953.
- Montastruc, L., Azzaro-Pantel, C., Biscans, B., Davin, A., Pibouleau, L., Domenech, S., A global optimization technique for solid-liquid equilibrium calculation: application to calcium phosphate precipitation, submitted to *AIChE Journal*, 2003.
- Montroll, E. W., and Weiss, G. H., Random walks on lattices II, *J. Math. Phys.*, vol. 6, pp. 167–183, 1965.
- Moré, J. J., The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementations and theory, in *Numerical Analysis*, Lecture Notes in Math. 630, G. A. Watson, ed., Springer-Verlag, Berlin, pp. 105–116. 1977.
- Ngo, V. V., Modélisation du transport de l'eau et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols de friches industrielles. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 172 p. 2009.
- Nelson P.A., Galloway T.R., Particle to fluid heat and mass transfer in dense system to fine particles. *Chemical Engineering Science*. 30, 1-6. 1975.
- Nkeddi-Kizza, P., Biggar, J.W., Van Genuchten, M.Th, and Wierenga, P.J., Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, Vol. 19. 691-700. 1983.
- Neville, C.J., Ibaraki, M., and Sudicky, E.A., Solute transport with multiprocess non-equilibrium: a semi-analytical solution approach, *J. Contam. Hydrol.*, Vol. 44 (2), 141-159. 2000.
- Neuman. S. P., and Jacobson, E. L., Analysis of nonintrinsic spacial variability for residual kriging with application to regional groundwater levels, *Math.geol.* , Vol. 16. pp. 499-521. 1984.
- Norkin, V.I., Pflug, G. C., and Ruszczyński, A., A branch and bound method for stochastic global optimization. Working Paper: WP-96-xxx, IIASA, Austria, 1996.
- Ogata, A., Banks, R. B., A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. *U. S. Géol. Surv. Pfr*, N° 411-A, 1961.
- Ostrovsky, G.M., Ostrovsky, M.G., Mikhailow, G.W., Discrete optimization of chemical processes, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 14, Issue 1, Pages 111–117. 1990.
- Pachepsky, Y., Benon, D., and Rawls, W., Simulating scale-dependent solute transport in soils with the fractional advective–dispersive equation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 64, pp. 1234–1243. 2000.
- Parker, J.C., Kool, J.B., Van Genuchten, M.Th., Determining soil hydraulic properties from one-step outflow experiments by parameter estimation: II. Experimental studies, *Soil Science Society of America Journal*, Vol. 49. 1985.
- Pignatello, J. J., Xing, B., 1996, Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles, *Environmental Science and Technology*, 30 (1), 1–11, 1996.
- Pontryagin, L. S., Boltyanskii, V. G., Gamkrelidze, R. V., and Mishchenko, E. F., *The mathematical theory of optimal processes*. New York: Interscience Publishers Inc. 1962.

- Pullan., W. J., Structure Prediction of Benzene Clusters Using a Genetic Algorithm, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, 37: 1189-1193. 1997.
- Pushpavanam, S., Rao, S., and Khan, I., Optimization of a biochemical fed-batch reactor using sequential quadratic programming, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38 (5): 1998-2004. 1999.
- Roussel, T., Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du laboratoire Meuse/Haute-Marne. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 295 p. 2001.
- Sahimi, M., Flow and transport in porous media and fractured rock: From classical methods to modern approaches. Germany, 482 p. 1995.
- Sardin, M., Schweich, D., Leij, F.J., Van Genuchten, M. Th., Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A Review. *Water Resources Research*. 27, 2287-2307. 1991.
- Scher, H., and Lax, M., Stochastic transport in a disordered solid: I. Theory, *Phys. Rev. B*, vol. 7, pp. 4491–4502. 1973.
- Scholtus, N., Altération pédogénétique des argillites du Callovo-Oxfordien soumises à la végétalisation. Thèse en Génie des Procédés, INPL, Nancy. 2003.
- Schweich, D., Sardin M. and Jauzein, M., Consequence of physicochemistry on transient concentration wave propagation in steady flow. In: P.J. Wirenga and D. Bachelet (Editors), *Proceedings of the International Conference and Workshop on the Validation of Flow and Transport Models for the Unsaturated zone*, La Cruses, NM. State University Pub., pp. 370-380. 1988.
- Selim, H.M., Ma, L., *Physical non-equilibrium in soils: Modeling and application*. Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Mich. 1998.
- Selim, H.M., *Transport & Fate of Chemicals in Soils Principles & Applications*. CRC Press. 2015.
- Semra, S., Dispersion réactive en milieu poreux naturel. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 2003.
- Seyfried, M.S. and Rao, P.S.C., Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects, *Soil Science Society of America Journal*, 51(6), pp. 1434-1444, 1987.
- Shahmohammadi-Kalalagh, S., Modeling contaminant transport in saturated soil column with the continuous time random walk, *J. Porous Media.*, vol. 18, no. 12, pp. 1181-1186, 2015.
- Shahmohammadi-Kalalagh, S. and Taran, F., Effect of initial concentration and input flux on equilibrium and non-equilibrium transport of Zn in soil columns, *International Journal of Environmental Science and Technology.*, vol. 16, pp. 7565-7572, 2019.
- Sigg, L., Stumm, W., and Behra, Ph., *Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*. Ed. Masson, 2^{ème} édition corrigée, Paris-France, 1994.
- Simmonnot, M.O., and Ouvrard, S., Multicomponent anion exchange with a resin having weakly and strongly basic groups, *Chemical Engineering Science*, Vol. 60. 2005.
- Simunek, J., Sejna, M., and Van Genuchten, M.Th., The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably saturated media, Version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California. 1998.
- Smith, L., and Freeze, R. A., 'Stochastic analysis of steady state groundwater flow in a bounded domain. 2. Two-dimensional simulations', *Water Resour. Res.*, 15, 1543, 1979.
- Smith, L., and Schwartz, F. W., 'Mass transport, 1. A stochastic analysis of macroscopic dispersion', *Water Resour. Res.*, 16 303-313. 1980.

- Smith, L., and Schwartz, F. W., 'Mass transport, 2. Analysis of uncertainty in prediction', *Water Resour. Res.*, 17,351-368. 1981a.
- Smith, L., and Schwartz, F. W., 'Mass transport, 3. Role of hydraulic conductivity in prediction', *Water Resour. Res.*, 17, 1463-1479. 1981b.
- Spendley, W., Hext, G. R., and Himsforth, F. R., Sequential application of simplex designs in optimization and evolutionary design, *Technometrics*, 4: 441-461. 1962.
- Tevisse, E., *Méthodologie d'études et modélisation du transport de solutés en milieux poreux naturels: Application à la migration du chrome dans la nappe alluviale du Drac (Isère)*. Thèse de Doctorat INPL. Nancy-France, 1993.
- Thibodeaux, L. J., Mackay, D., *Handbook of chemical mass transport in the environment*, CRC press, New York, 594 p. 2011.
- Tompson, A. F. W., and Gelhar, L. W., 'Numerical simulation of solute transport in three-dimensional, randomly heterogeneous porous media', *Water Resour. Res.*, 26, 2541-2562. 1990.
- Toride, N., Leu, F.J., and Van Genuchten, M.Th., The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.0. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California. 1995.
- Toride, N., Leij, F. J., Van Genuchten, M. Th., The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1, Research Rep. 137. U.S. Salinity Lab, Riverside, CA, USA, 1999.
- Valocchi, A.J., Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.* 21. 808-820, 1985.
- Van Genuchten, M.Th. and Wierenga, P.J., Mass Transfer Studies in Sorbing Porous Media: I. Analytical Solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, vol. 40, no. 4, pp. 473-480, 1976.
- Van Genuchten, M. Th., and Cleary, R. W., Movement of solutes in soil: computer simulated and laboratory results, chap. 10 in: *Soil Chemistry: B. Physicochemical Model*, G.H. Bolt, ed., Elsevier, Amsterdam. 1979.
- Van Genuchten, M. Th., Non-Equilibrium transport parameters from miscible displacement experiments. Res. Rep. No. 119, U.S. Salinity lab. USDA, ARS, Riverside, CA. 1981.
- Van Laarhoven, P. J. M., and Aarts, E. H. L., Simulated annealing: Theory and applications. In *Mathematics and its applications*. Dordrecht: D. Reidel, 1988.
- Villiermaux, J., *Génie de la réaction chimique: "Conception et fonctionnement des réacteurs"*. Paris, France : Tec & Doc-Lavoisier, 448 p. 1993.
- Wagner, B. J., and Gorelick, S. M., 'Reliable aquifer remediation in the presence of spatially variable hydraulic conductivity: from data to design', *Water. Resour. Res.*, 25, 2211-2225. 1989.
- Wang, C., Quan, H., and Xu, X., Optimal design of multiproduct batch chemical processes using tabu search, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 23, Issue 3, 427-437. 1999.
- Weber, Jr. W. J., McGinley, M., Katz, L. E., Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport, *Water. Res.*, 25 (5), 499-528. 1991.
- Wehrer, M., and Totsche, K.U., Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 166 (4). 475-483. 2003.
- Wozny, G., and Li, P., Planning and optimization of dynamic plant operation, *Applied thermal Engineering*, Volume 20, Issues: 15-16, P. 1393-1407. 2000.

Wu, S. C., Gschwend, P. M., Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils, *Environmental Science and Technology*, 20 (7), 717–725. 1986.

Zeinali, F., Ghoreyshi, A. A., Najafpour, G., Removal of toluene and dichloromethane from aqueous phase by granular activated carbon (GAC), *J. Chem. Eng. Comm. P.* 203-220. 2011.

Zhao, W., Chen, D., et Hu, S., Optimizing operating conditions based on ANN and modified Gas, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 24, Issue 1, 61-65. 2000.

Zheng, C., PATH3D: A Ground-water Path and Travel-time Simulator. S. S. Papadopoulos & Associates, 1992.

Zheng, C., Bennet, G.D., *Applied contaminant transport modeling: theory and practice*, Van Nostrand Reinhold, New York, 464 p. 1995.

Zorrilla, S.E., Banga, J.R. and Singh, R.P., Dynamic optimization of double-sided cooking of meat patties, *Journal of Food Engineering*, Volume 58, Issues: 2, 173-182. 2003.

Zuo, K., and Wu, W. T., Semi-real time optimization and control of a fed-batch fermentation system, *Computers & Chemical Engineering*, Volume 24, Issues: 2-7, 1105-1109. 2000.