الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ YAHIA FARÈS DE MÉDÉA

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Département de Génie des Procédés et Environnement

THÈSE

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

Spécialité : Génie des Procédés

Par : Mme. Samia REBOUH

Thème

UTILISATION DES DIFFÉRENTES TECHNIQUES D'INTELLIGENCE ARTIFICIELLE POUR LA MODÉLISATION DU PROCÉDÉ DE SÉPARATION PAR ADSORPTION SOLIDE-LIQUIDE : ÉTUDE COMPARATIVE

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

S. Abudura	Prof.	*Université Yahia Farès, Médéa*	Président
D. Touil	Prof.	*Université Saad Dahleb, Blida*	Examinateur
S. Kouadri-Moustefai	MCA	*Université Hassiba Benbouali, Chlef*	Examinateur
S. Hanini	Prof.	*Université Yahia Farès, Médéa*	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du Laboratoire des Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT) de l'Université Yahia Farès de Médéa.

© Samia REBOUH, 2015

Remerciements

Pour avoir cru en moi, pour m'avoir fait confiance, pour m'avoir guidé et pour les innombrables choses que vous avez faites pour moi, je vous remercie de tout mon cœur Professeur Salah Hanini. Depuis la troisième année d'ingéniorat et à tous moment j'ai pu, outre vos compétences scientifiques, apprécier vos qualités humaines, votre gentillesse, votre bonne humeur et votre optimisme sans faille.

Le Docteur Mounir Bouhedda a également largement contribué à ce travail. Je le remercie pour son immense aide, sa gentillesse, sa disponibilité et pour tous ce qu'il m'a appris dans le domaine de l'intelligence artificielle.

À vous deux, encore une fois j'adresse tous mes remerciements.

J'adresse également ma reconnaissance aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail :

Au Professeur Salam Abudura, de l'Université de Médéa pour avoir accepté de juger mon travail, d'avoir accepté de présider le jury et pour l'attention manifestée à mon égard.

Au Professeur Djamel Touil de l'Université Saad Dahleb de Blida pour avoir mobilisé sa compétence et son temps pour juger ce travail.

Au Professeur Soumia Kouadri-Moustefai de l'Université Hassiba Benbouali de Chlef d'avoir acceptée de faire part de mon jury de thèse et pour l'attention accordée.

Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin pour l'élaboration de ce travail.

Je remercie l'Université de Médéa pour le financement de mes déplacements à l'étranger au cours de ces deux dernières années, ce qui m'a permis d'enrichir ce travail et de participer dans des conférences internationales.

Un grand merci au Professeur Ghalia Bouhedda et Professeur Younus Soualhi pour leur accueil chaleureux et leur aide lors de mon dernier séjour de stage scientifique à Kuala Lampur, Malaisie.

Je tiens à exprimer toute mon amitié à mes collègues enseignants de l'université de Médéa.

Un gros merci et un merci de gros à ceux qui m'ont côtoyé au quotidien, merci à mon époux Mounir et ma sœur Aicha.

Et enfin, toutes mes excuses et mes remerciements à mes chère enfants : Mohamed Assil, Nada et Djawed, à ma chère mère et à toute ma famille.

الملخص: استخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي المختلفة لنمذجة عملية الفصل الصلبة والسائلة بالامتزاز: دراسة مقارنة

في هذا العمل، تمت دراسة امتصاص النحاس والكروم باستخدام الشيتين، الشيتوزان وقش القمح وذلك في تجارب الدفعة. وقد أجريت العلاجات الكيميائية لتحسين قدرة امتصاص هذه المواد. بالإضافة إلى ذلك، تم استكشاف مدى تأثير العوامل التشغيلية المختلفة مثل درجة الحموضة الأولية، درجة الحرارة، مدة التلامس، أحجام الجسيمات والعلاج الكيميائي. تم وضع وحساب النماذج الحركية وكذلك المعلمات الحرارية لفهم أفضل لظاهرة الامتزاز المعنية. وكان الهدف الثاني من دراستنا هو تطوير نماذج ذكية تقوم على الشبكات العصبية الاصطناعية والمنطق الغامض قادرة على التنبؤ بكفاءة الممتزات المختلفة في إزالة النحاس والكروم. علاوة على ذلك، لتقييم أداء النماذج المطورة، تم اعتبار أربع نماذج تجريبية كلاسيكية للمقارنة: انجميور، فروندليتش، ريدش-بيترسون ونموذج هجين آخر يجمع بين انجميور وفروندليتش .

كلمات مفتاحية: الامتزاز، شيتين، شيتوزان، قش القمح، النحاس، الكروم، النمذجة، الشبكات العصبية، العصبية الغامضة.

Abstract: Using of different artificial intelligence techniques for separation process by solid-liquid adsorption modelling: Comparative Study

In the present work, the adsorption of copper and chromium using the chitine, chitosane and wheat straw, performed in batch experiments, was investigated. Chemical treatments have been carried out to improve the ability of adsorption of these materials. In addition, the effect of various operational parameters such as initial pH, temperature, contact time, particle sizes and chemical treatment has been explored. Kinetic models as well as thermodynamic parameters are established and calculated for better understanding of the adsorption phenomena carried out. The second aim of our investigation was to develop an intelligent models based on artificial neural networks and fuzzy logic that are able to predict Cu(II) and Cr(VI) removal efficiency by the different biosorbents. Furthermore, to evaluate the performance of the developed ANN and ANFIS models, three classic empirical models are considered for comparison: Langmuir, Freundlich and Redlich-Peterson and another hybrid model combines between Langmuir and Freundlish.

Keywords: Adsorption, chitin, chitosan, wheat straw, copper, chromium, modelling, neural networks, neurofuzzy.

Résumé : Utilisation des différentes techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption solide-liquide : étude comparative

Dans cette étude, l'adsorption de Cu(II) et de Cr(VI) à partir de solutions aqueuse en mode batch en utilisant la chitine, le chitosane et la paille de blé, a été étudiée. Des traitements chimiques ont été effectués pour améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux. De plus, l'effet des paramètres opératoires tels que le pH initial, la température, le temps de contact, la concentration initiale de métal, la taille des particules de paille de blé et les traitements chimiques effectués sur les adsorbants a été étudié pour optimiser les conditions pour une capacité d'adsorption maximale. Les modèles cinétiques et les paramètres thermodynamiques sont également établis et calculés pour une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption mis en jeu. Le deuxième objectif de notre étude était de développer des modèles intelligents basés sur les réseaux de neurones artificiels et la logique floue qui sont en mesure de prédire la capacité d'élimination de Cu(II) et de Cr(VI) par les différents biosorbants. En outre, pour évaluer la performance des modèles ANN et ANFIS développés, quatre modèles empiriques classiques sont considérés pour la comparaison : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et un autre modèle hybride combinant entre Langmuir et Freundlich.

Mots clés : Adsorption, chitine, chitosane, paille de blé, cuivre, chrome, modélisation, réseaux de neurones, neuroflou.

Table des Matières

Introduction générale

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste d'abréviations

Nomenclature

Chapitre I

Séparation par adsorption : Théories et caractéristiques 6

I.1. Introduction 6

I.2. Les procédés de séparation pour l'élimination des polluants 6
I.2.1. Précipitation chimique 6
I.2.2. Résines échangeuse d'ion 7
I.2.3. Séparation membranaire 7
I.2.4. Coagulation-floculation 7
I.2.5. Flottation 7
I.2.6. Électrodialyse 7
I.2.7. Adsorption 7
I.2.8. Comparaison des procédés d'élimination 8

I.3. Procédé de séparation par adsorption 9
I.3.1. Phénoménologie de l'adsorption 9
I.3.2. Mise en évidence de l'adsorption par les solides 9
I.3.3. Équilibre d'adsorption 9
I.3.4. Types d'adsorption 10
I.3.5. Principaux étapes de l'adsorption physique 11
I.3.6. Procédés d'adsorption 12
I.3.7. Cinétique d'adsorption en mode batch 14
I.3.8. Modèles de cinétique d'adsorption 15
I.3.9. Facteurs influents l'adsorption 17
I.3.10. Isothermes d'adsorption 19
I.3.11. Théorie de l'adsorption 23
I.3.12. Isothermes d'adsorption des mélanges 27

I.4. Conclusion 28

Chapitre II

Revue critique sur l'adsorption des métaux lourds par les fibres lignocellulosiques, la chitine et le chitosane : Usage des techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation 29

II.1. Introduction 29

II.2. Usage des matériaux naturels comme adsorbants 29
II.2.1. Usage des matériaux lignocellulosiques comme adsorbants 31
II.2.2. Caractérisation du matériau lignocellulosiques 31
II.2.3. Activation chimique du matériau lignocellulosique 32

II.2.4. Déchets lignocellulosiques et les sous-produits pour l'élimination des métaux lourds 33

II.3. Utilisation de la chitine et du chitosane comme adsorbants 36
II.3.1. Caractérisation de la chitine et du chitosane 37
II.3.2. Modification chimique du chitosane et réactions de substitution 37
II.3.3. Différents conditions structurales de chitosane 38
II.3.4. Chitosane pour l'élimination des métaux lourds 39

II.4. Modélisation de l'adsorption par les techniques d'intelligence artificielle 41
II.4.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels 41
II.4.2. Modélisation par algorithmes génétiques 43
II.4.3. Les systèmes neuroflous 43

II.5. Conclusion 44

Chapitre III

Généralités sur les techniques de modélisation par intelligence artificielle 45

III.1. Introduction 45

III.2. Réseaux de neurones artificiels 45
III.2.1. Modèle général du neurone 46
III.2.2. Structures des réseaux de neurones artificiels multicouches 49
III.2.3. Apprentissage des ANNs 49

III.3. Modélisation par les systèmes neuro-flous 53
III.3.1. Système d'inférence floue 53
III.3.2. Modèle floue de Takagi-Sugeno 54

III.4. Algorithme génétique 57
III.4.1. Codage d'individus 57
III.4.2. Opérateurs génétiques 58

III.5. Méthodes d'intelligence en essaim 59
III.5.1. Optimisation par essaim de particules (PSO) 60
III.5.2. Algorithme des abeilles (BA) 60
III.5.3. Optimisation par les abeilles artificielles (ABC) 61
III.5.4. Optimisation par colonie de fourmis 62

III.6. Autres méthodes récentes 63

III.7. Conclusion 66

Chapitre IV

Techniques et méthodologie expérimentales 67

IV.1.Introduction 67

IV.2. Matériels et méthodes 67
IV.2.1. Obtention de la chitine 67
IV.2.2. Obtention de chitosane par desacétylation de la chitine 69
IV.2.3. Obtention des fibres lignocellulosiques 74
IV.2.4. Préparation des solutions aqueuses de cuivre et de chrome 75

IV.3. Études expérimentales de l'adsorption du cuivre et du chrome par les différents biosorbants 75
IV.3.1. Méthodes d'analyse et de révélation 75
IV.3.2. Protocole expérimental d'adsorption en mode batch 76

IV.3.3. Étude de la cinétique d'adsorption 76
IV.3.4. Étude des modèles cinétiques correspondants 76
IV.3.5. Étude paramétrique 77

IV.4. Isothermes d 'adsorption 79

IV.5. Modélisation empirique des isothermes d'adsorption 79
IV.5.1. Modèle de Langmuir 79
IV.5.2. Modèle de Freundlich 79
IV.5.3. Modèle de Redlich–Peterson 80
IV.5.4. Modèle Hybride 80

IV.6. Analyse par FTIR des biosorbants durant les traitements chimiques, avant et après la biosorption 80

IV.7. Étude morphologique des biosorbants obtenus durant les traitements chimiques, avant et après la biosorption 81

IV.8. Prédiction de la cinétique d'adsorption des ions métalliques et de l'effet des paramètres opérationnels en utilisant les réseaux de neurones artificiels et les systèmes neuroflous 81
IV.8.1. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) par des déchets naturels en utilisant le modèle neuronal 81
IV.8.2. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cu2+et Cr2072-) par la chitine et ses dérivés désacétylées en utilisant les modèles intelligents d'ANN et ANFIS 83
IV.8.3. Modélisation neurofloue de l'adsorption du cuivre et du chrome par la paille de blé 86

IV.9. Conclusion 87

Chapitre V

Résultats et discussions 88

V.1. Introduction 88

V.2. Obtention des matériaux naturels utilisés pour l'adsorption 88
V.1. *88*
V.2.1. Obtention de la chitine 88
V.2.2. Obtention du chitosane par desacétylation de la chitine 95
V.2.3. Obtention des fibres lignocellulosique 97

V.3. Caractérisation physicochimique des matériaux élaborés 97
V.3.1. Caractérisation physicochimique du chitosane synthétisé 97
V.3.2. Caractérisation physicochimique des fibres lignocellulosiques 98

V.4. Études expérimentales de l'adsorption du cuivre et du chrome par les différents biosorbants 98
V.4.1. Établissement des courbes d'étalonnage *98*
V.4.2. Étude de la cinétique d 'adsorption *100*
V.4.3. Étude des modèles cinétiques correspondants *104*
V.4.4. Étude paramétrique *105*

V.5. Isothermes d'adsorption 112
V.5.1. Isothermes d'adsorption du cuivre par les différents polymères *112*
V.5.2. Isothermes d'adsorption du Chrome par les différents polymères 113
V.5.3. Résultats des modèles empiriques étudiés 114

V.6. Analyse par FT-IR des biosorbants au cours des étapes de traitement et d'adsorption 115
V.6.1. Cas de la chitine et de ses dérivés 115
V.6.2. Cas des fibres ligno-cellulosique de la paille de blé 118

V.7. Étude morphologique des polymères 121

V.8. Prédiction de la cinétique d'adsorption des ions métalliques et de l'effet des paramètres opérationnels en utilisant deux techniques d'intelligence artificielle 123

V.8.1. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) par des déchets naturels en utilisant un modèle ANN *123*

V.8.2. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$) par la chitine et ses dérivés désacétylées en utilisant les modèles ANN et ANFIS *125*

V.8.3. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques par le matériau lignocellulosique en utilisant le modèle neuro-floue *130*

V.9. Conclusion 133

Conclusion générale **135**

Annexes **137**

Références bibliographiques **142**

Liste des Abréviations

ABC	Artificiel Bees Colony
AC	Activated carbon
ACO	Ant Colonny Optimisation
AGA	Adaptative Genetique Algorithm
ANFIS	Adaptive Neural Fuzzy Inference System
ANN	Artificiel Neural Network
BA	Bees Algorithm
BET	Brunauer, Emmet et Teller
Ca- adsorbant (Ca-A)	la partie de l'adsorbant H-sorbant traitée avec une solution 0.25 g/l $Ca(OH)_2$
COA	Cuckoo optimisation Algorithm
CS	Cuckoo Search
DA	Le degré d'acétylation
DDA	Le degré de désacétylation
EPI	Epichloridrine
FT-IR	Fourier Transform InfraRed Spectroscopy
GA	Genetique Algorithm
GLU	Glutraldehyde
H-adsorbant (H-A)	L'adsorbant traité avec une solution (0.2N) H_2SO_4
IA	Intelligence Artificiel
LM	Levenberg-Marquardt
LSE	Low Squar Estimation
MB	Mediterranean biomass
MBO	Marriage in honey Bees Optimisation
MSE	Mean Square Error
NT-adsorbant (NT-A)	Adsorbant Non Traité
OK	Olive kernel
OP	Olive pulp
P	Groupe polaire sur la tourbe
P^- et HP	Sites actif sur la surfave de la tourbe
PSO	Optimisation Swarm Particles
R^2	Coefficient de corrélation
RSM	Response Surface Methodology
RSME	Root Mean Square Error
SVM	Support vector machine
WCC	Waste charred cereal
ZFA	Zeolite of fly ash

Nomenclature

a	La surface spécifique, m^2/g
A_1, A_2 et A_3	Ensembles flous dans l'antécédent de la règle floue
A_{1320}	Absorbance dans la longueur de 1320 nm
A_{1420}	Absorbance dans la longueur de 1420 nm
A_{3450}	Absorbance dans la longueur de 3450 nm.
b	Constante de Langmuir
C_0	Concentration initiale du substrat à t = 0, $mg.L^{-1}$
C_1	Concentration inconnue de NaOH mélangée avec la poudre, mg/l
C_2	Concentration d'HCl utilisé pour la neutralisation, mg/L
C_{ads}	Quantité d'ions adsorbée par unité de masse, mg/g
C_{eq}	Masse de la substance en solution par unité de volume de la solution, mg/l
C_{in}	Concentration de métal initiale
C_t	Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption, $mg.L^{-1}$
D	Coefficient de diffusion intra particule, cm^2/s
E	Énergie d'activation pour l'adsorption, KJ
EWC	Element Water Contenent, %
H	Humidité, %
I_s	Force ionique
$\mathbf{J}$	Matrice Jacobéenne
k	Position aléatoire dans la mutation de l'algorithme génétique
K_1	Constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-premier ordre, min^{-1}
K_2	Constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième ordre, g/(mg.min)
K_C	Constante de Henry,
K_C	Constante d'équilibre
K_d	Coefficient de distribution linéaire exprimé en unités de volume par unité de masse
K_i	Pente initiale de la courbe
K_{int}	Constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule, $mg/g.min^{1/2}$
K_L	Constante de Langmuir
L	Dimension de la couche de la sortie
m	Constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant
m_{p1}	Poids de la poudre avant le traitement par HCl, mg
m_{p2}	Poids de la poudre après le traitement par HCl, mg
N	Nombre des données testées
n_m	Capacité d'adsorption dans la première couche en contact avec le solide, mg
n_s	Quantité d'adsorption maximale en monocouche, mg
O_1 et O_2	Nouveaux individus
$O_{1,i}(x)$	Degré d'appartenance pour x
$O_{1,i}(y)$	Degré d'appartenance pour y
$(P)_0$ et $(HP)_0$	Quantité de sites d'équilibre disponibles sur la tourbe,
$(P)_t$ et $(HP)_t$	Quantité de sites actifs occupés sur la tourbe à l'instant t,
P_1 et P_2	Parents
p_i,q_i,r_i	Paramètres de la prémisse de la règle floue
PP	Perte en poids de la poudre, %
P_s	Pression saturante, Bar
q	Masse de la substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, mg
Q	Capacité d'adsorption du support, $mg.g^{-1}$
q_e	Capacités d'adsorption à l'équilibre, mg/g
q_t	Capacités d'adsorption à temps t, mg/g
r	Rayon de la particule solide de la poudre de chitosane, cm^2
R	Constante des gaz
R_g	Rayon des grains de l'adsorbant, cm

S_1	Ensemble des paramètres de la prémisse
S_2	Ensemble des paramètres conséquents
S_a	Vitesse d'agitation
t	Temps, min
T	Température, °C
$t_{1/2}$	Temps de demi–réaction, s (réaction d'adsorption à l'équilibre).
t_c	Temps de contact
V	Volume correspondant du chitosane, ml
V_0	Vitesse initiale d'adsorption, mg/(g.min)
V_1	Volume du mélange poudre-NaOH dilué, L
V_2	Volume d'HCl nécessaire pour atteindre le point de neutralisation, L
$V_{i\text{-}1}$	Volume en contact avec de l'adsorbant avant de prendre le dernier échantillon, L
V_{pt}	Volume poreux total, $kg.m^{-3}$
V_{total}	Volume totale qui remplit l'éprouvette, ml
W	Volume d'adsorbat, L
W_0	Volume maximal adsorbable, L^{-1}
w_1	Masse de la poudre avant d'effectuer le séchage, mg
w_2	Masse de la poudre après le séchage, mg
W_g	Poids de l'adsorbant
w_{ij}	Poids synaptiques
X_e	Concentration du soluté adsorbé dans l'adsorbant, mg/L
y_i	$i^{ème}$ sortie désirée du ANN
y_i	$i^{ème}$ sortie désirée
$\hat{y}_i$	$i^{ème}$ sortie prévue à partir du modèle
α	Taux d'adsorption initiale, mg/g.min
β	Constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption, g/mg
ΔG^0_{ads}	Variation d'énergie libre de Gibbs, kJ/mol
ΔH^0_{ads}	Entropie, kJ/mol
ΔS^0_{ads}	Enthalpie, J/mol K
ε	Porosité du chitosane
ε_i	Erreur de sortie du $i^{ème}$ nœud
ε_{UV}	Coefficient d'extinction ($cm^{-1}.l.mol^{-1}$),
μ	Coefficient d'apprentissage
$\mu_A(x)$	Fonction d'appartenance
ρ_{app}	Masse spécifique apparente du chitosane, $kg.m^{-3}$
ρ_{meth}	Masse volumique du méthanol, $0.792g/cm^3$
$\rho_{réelle}$	Masse spécifique réelle du chitosane, $kg.m^{-3}$
ρs	Masse volumique de l'adsorbant, $kg.m^{-3}$

Introduction générale

Le rejet brutal et massif de résidus dangereux et toxiques dans l'environnement a conduit à l'apparition de nouveaux risques, mal évalués pour l'équilibre de l'écosystème. La dégradation de l'environnement concerne tous les médias : air, eau et sol, s'occuper de sa protection est actuellement un problème majeur à l'échelle mondiale. L'obstacle majeur dans le traitement des effluents liquides en particulier est l'existence simultanée de plusieurs types de polluants tel que (i) les colorants ; (ii) les métaux lourds ; (iii) les phénols ; (iv) les pesticides et (v) les produits pharmaceutiques. Les métaux lourds, tel que le cuivre, le chrome, l'arsenic, le mercure, le zinc, le cadmium…etc., sont principalement caractérisés par marquer non seulement une persistance contre la dégradation chimique et biologique, mais aussi leur haute mobilité environnementale et leur grande tendance à la bioaccumulation dans la chaine alimentaire. À cause de l'existence de plusieurs travaux de recherche traitants l'élimination du cuivre et du chrome et pour des raisons d'accessibilité analytiques, ces deux métaux ont été choisi pour représenter les autres ions de métaux lourds : cationique comme le cuivre ou anionique comme le chrome hexavalent.

Le cuivre joue un rôle très important dans de nombreux processus biologiques, voir essentiel pour certains organismes qui l'incorporent dans de nombreuses enzymes (D'Angelo *et al.*, 2005). Par contre, trop de cuivre peut causer des problèmes de santé importants, sachant que les composés solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine. On connait des contaminations humaines et animales dès l'âge du bronze, autour notamment des anciennes mines de cuivre (Pyatt, Pyatt, Walker, Sheen et Grattan, 2005).

Le chrome est un élément rencontré dans de nombreux effluents liquides. Sous sa forme hexavalente, il présente une toxicité très élevée (Bojic, Purenovic et Bojic, 2004). En général, le Cr(VI) est absorbé dans les cellules plus facilement que le Cr(III) (Nriagu et Nieboer, 1988). Il s'accumule facilement dans les organismes vivants aquatiques (Jackson, 1988; Talbot, 2009).

Les méthodes conventionnelles utilisées pour le traitement des effluents (Borem, Santos et Bowen, 2003; Hendricks, 2010; Meink, Stooff et Kohlschütter, 1977; Vogel, 1997) y compris l'élimination des métaux comme : la précipitation, l'oxydoréduction, l'échange d'ions, la filtration, les procédés membranaires et l'évaporation, sont toxiques, inefficaces et trop coûteuses. Ils sont appliqués pour les solutions à faible concentration (Adebajo, Frost, Kloprogge, Carmody et Kokot, 2003; Babel et Kurniawan, 2003; Bailey, Olin, Bricka et Adrian, 1999; Bal, Bal, Laarbi-Bouamrane et Lallam, 2006; Kong *et al.*, 2009).

L'adsorption comme un processus de séparation a été largement utilisée dans la chimie de l'environnement en raison de son coût relativement faible, la simplicité de sa conception et la possibilité d'adsorber une large gamme de polluants à faible concentration (Dong *et al.*, 2010). Elle est considérée comme l'une des techniques les plus prometteuses pour le traitement des eaux usées au cours des dernières décennies. La crise économique des années 2000 a conduit les chercheurs à transformer leur intérêt pour les matériaux adsorbants à moindre coût. On entend parler des matériaux à faible coût ceux provenant des : (i) sources agricoles et sous-produits (fruits, légumes, aliments) ; (ii) résidus agricoles et déchets; (iii) sources à faible coût à partir de

laquelle la plupart des adsorbants complexes seront produites (c'est à dire, les carbones activés après pyrolyse de sources agricoles) (Angelova et Hunkeler, 1999; Cárdenas, Orlando et Edelio, 2001; Chiron, Guilet et Deydier, 2003; Dakiky, Khamis, Manassra et Mer'eb, 2002; Dupont, Guillon, Bouanda, Dumonceau et Aplincourt, 2002; Feng et Aldrich, 2004; Kadirvelu, Thamaraiselvi et Namasivayam, 2001; Lesmana, Febriana, Soetaredjo, Sunarso et Ismadji, 2009). Ces "adsorbants verts" devraient être inférieurs (au sujet de leur capacité d'adsorption) par rapport aux super-absorbants de la littérature (matériaux complexes comme les chitosanes modifiés, charbons actifs, matériaux composites inorganique structurellement complexes, etc.), mais leurs marques de coût potentiel lui rend compétitifs.

Beaucoup de biosorbants ont été testés pour l'élimination des métaux lourds en raison de leur disponibilité abondante et leur faible coût. L'élimination des ions de cuivre de la solution aqueuse par coquille de noisette a été prédite (Demirbas, Dizge, Sulak et Kobya, 2009). L'utilisation de charbon actif préparé à partir de coquilles de cacahuètes pour l'adsorption du chrome hexavalent a été étudiée (AL-Othman, Ali et Naushad, 2012). L'adsorption de Cd(II), Zn(II), Cr(III) et Cr(VI) à partir de solutions aqueuses en utilisant les noisettes a été rapportée (Cimino, Passerini et Toscano, 2000). L'élimination des ions des métaux lourds par la pulpe de banane a été étudiée (Low, Lee et Leo, 1995). L'adsorption de Cu(II) à partir de solutions synthétiques à l'aide de la Sphaigne tourbe Irlandaise a été étudiée (Y. S. Ho et McKay, 2000). L'élimination des ions de métaux lourds en solutions aqueuses au moyen de son de riz, de soja et de coques de coton a été étudiée (Marshall, Wartelle, Boler, Johns et Toles, 1999). L'utilisation de coquilles de la lentille, le blé et le riz pour l'élimination de Cu(II) à partir de solutions aqueuses a été étudiée (Aydın, Bulut et Yerlikaya, 2008). L'adsorption de Cu(II) de l'eau, en utilisant des feuilles Tamarix gallica décomposées, a été rapportée (Zaggout, 2001).

Dans ce travail, trois intérêts différents sont visés pour permettre le maximum de gains et de bénéfiques :

1. Intérêt environnementale :
   - L'élimination de deux métaux lourds qui ont prouvées leur toxicité.
   - L'utilisation de matériaux naturels et biodégradables comme la paille de blé et les carapaces des crevettes pour éventuellement résoudre le problème de déchets toxiques nocif pour l'environnement.
2. Intérêt économique : La valorisation d'une biomasse végétale et marine comme une énergie renouvelable peu couteuse.
3. Intérêt industriel : L'optimisation et la prédiction de la capacité d'adsorption qui peut être fournie par l'utilisation des modèles intelligents fiables et précis.

Beaucoup de sous-produits de l'agriculture se sont révélés être de bons adsorbants à faible coût pour l'enlèvement de cuivre et de chrome de l'eau. Les résidus lignocellulosiques comprennent (i) les résidus de bois (sciure de bois et les rejets de l'usine de papier) ;(ii) les résidus lingnocellulosiques agricoles (canne à sucre de bagasse, son de blé, paille de blé, paille de maïs, etc.). Les déchets lignocellulosiques ont une capacité d'adsorption comparable à d'autres adsorbants naturels. Ils ont aussi l'avantage de ne pas être couteux voir sans coût, d'être disponibles en grande quantité et d'avoir nécessité des simples processus de fonctionnement.

Une autre sorte de déchet naturel sont les déchets marins tels que les carapaces de crustacés et les algues, qui contiennent des polymères naturels (Chitine par exemple) possédants des propriétés physico-chimiques leur permettant de fixer les métaux lourds par un mécanisme de biosorption (AL-Othman *et al.*, 2012; Dakiky *et al.*, 2002; Demirbas *et al.*, 2009; Dong *et al.*, 2010; Kadirvelu *et al.*, 2001).

En fait, en utilisant les déchets agricoles ou marins comme biosorbants, une valeur ajoutée est accordé pour des produits qui seraient autrement considérées comme un déchet (Yu *et al.*, 2012).

La paille de blé et les carapaces des crevettes ont été choisi pour étudier le pouvoir d'adsorption des deux type de déchets agricole et marin Il s'agit donc d'une biomasse contenant des groupes hydrolysables qui se biodégradent en dérivés de faible poids moléculaire, de sorte qu'il peut être utilisé comme un potentiel biosorbant pour les métaux lourds sans aucun impact sur l'environnement.

La capacité d'élimination d'un biosorbant en fonction des paramètres intervenant dans le processus d'adsorption présente une non-linéarité. Cependant elle doit être décrite avec précision afin d'obtenir un modèle prédictif correct (Gerente, Lee, Cloirec et McKay, 2007). Il y a deux façons de le faire. La première consiste à établir un modèle mathématique où la connaissance de la chimie, la biologie et autres sciences est utilisé pour décrire une relation, ce qui est extrêmement difficile pour le cas traité dans ce travail. La deuxième façon nécessite l'utilisation de données expérimentales pour établir une relation entre la sortie et les entrées. Cette méthode est utilisée dans les cas où le processus implique des phénomènes physiques très complexes, ou présente de fortes non-linéarités et une dépendance de divers paramètres. Cette seconde méthode est la plus appropriée à utiliser pour traiter le problème dans le présent travail.

L'obtention du modèle mathématique d'un système peut être assez complexe et fastidieux, ce qui a conduit des recherches à adopter les techniques d'intelligence artificielle dans la modélisation de systèmes complexes en utilisant les ensembles de données d'entrée-sortie.

Pour les techniques d'intelligence artificielle, les réseaux de neurones artificiels (ANN) peuvent être avantageux parce qu'ils fournissent un mécanisme d'apprentissage pour obtenir à la fin, un modèle intelligent pour la prédiction du taux d'adsorption. Dans la logique floue, pour modéliser l'expérience des systèmes, la connaissance humaine est utilisée plutôt que des règles. Il n'est pas toujours facile d'en déduire l'expérience et la connaissance humaine aux règles d'un système de logique floue. En outre, les paramètres flous doivent être optimisés. Les réseaux de neurones artificiels peuvent fournir un mécanisme d'apprentissage qui peut être utilisé pour optimiser le système flou. La combinaison des ANNs avec les systèmes flous crée un nouveau modèle robuste appelé Système d'Inférence Flou neural Adaptatif (ANFIS) (J.-S. R. Jang, 1993).

Au cours des dernières années, de nombreux chercheurs ont adopté la technique de la logique floue dans le domaine des procédés d'ingénierie. La modélisation floue de la courbe de titrage pour la maîtrise des processus de pH a été utilisée (Reza Pishvaie et Shahrokhi, 2006). Un modèle de commande à logique floue a été proposé pour améliorer l'élimination de l'azote dans

un procédé alimentaire en optimisant l'étape anoxique/oxique (M. Huang *et al.*, 2010). La modélisation et la simulation floues ont été effectuées pour améliorer l'élimination du plomb par ultrafiltration micellaire (Rahmanian, Pakizeh, Esfandyari, Heshmatnezhad et Maskooki, 2011). Le procédé d'adsorption à oscillation de pression de propylène/propane a été optimisé par un modèle neuroflou (Khalighi, Farooq et Karimi, 2012).

ANFIS, qui est une approche spécifique et qui a montré prometteur dans la modélisation des fonctions non linéaires dans le développement neuroflou, peut être une bonne alternative et peut être utilisée dans ce travail. Il apprend les caractéristiques de l'ensemble des données et ajuste les caractéristiques du système selon un critère d'erreur donné.

Le but de ce travail est de valoriser deux sortes de déchets : la paille de blé à travers le matériel lignocellolosique qu'elle dispense et les carapaces des crevettes constituées de polymère de chitine. L'objectif est de tester le pouvoir du matériau lignocellulosique et de la chitine comme adsorbants dans leur état brut, puis d'étudier l'influence des traitements chimiques sur leurs capacités d'adsorption des métaux lourds (cuivre et chrome). En outre, l'effet de différents paramètres de fonctionnement tels que le pH initial, la température, le temps de contact, la taille des particules et la nature de la charge ionique de métal a été exploré.

Le deuxième objectif de notre étude est de développer des modèles intelligents capables de prédire le taux d'élimination des ions de Cu(II) et de Cr(VI) par la chitine, son dérivé le chitosane et le matériau lignocellulosique. Dans la première étape, un modèle de réseaux de neurone artificiels a été développé pour prédire l'adsorption des ions métalliques par des déchets naturels ou les données expérimentales ont été tirées de la littérature. Ce même modèle a été par la suite appliqué pour modéliser l'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées. La deuxième étape a été consacrée pour la mise au point d'un model neurofloue capable de modéliser l'adsorption par la chitine et ses différentes formes désacétylées. Et enfin dans la dernière étape ce modèle neurofloue a été exploité pour la prédiction de l'adsorption des ions métalliques par le matériau lignocellulosique.

En outre, pour évaluer la performance des modèles développés, quatre modèles empiriques classiques sont considérés pour la comparaison : Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et un quatrième modèle hybride.

L'essentiel du travail effectué afin d'arriver à ce but peut être divisé en quatre grands chapitres. Dans le premier chapitre une présentation générale des méthodes conventionnelles pour l'élimination des polluants a été donnée en mentionnant les avantages et les inconvénients de chacune d'entre elles. Par la suite, une attention particulière est donnée à la méthode de séparation par adsorption en rappelant les notions fondamentales sur ce phénomène ainsi qu'une étude théorique sur la modélisation empirique du processus et sur l'influence des paramètres intervenants. Dans le deuxième chapitre, une étude détaillée est exposée sur l'état de l'art concernant l'usage des matériaux naturels faisant l'objet de notre étude ainsi que les travaux scientifiques menés pour la modélisation de ce phénomène par les techniques d'intelligence artificielle. Le troisième chapitre propose un rappel théorique sur les techniques d'intelligence artificielle notamment ceux utilisés dans cette étude. Et enfin les deux derniers chapitres : techniques et méthodologie expérimentale et résultats et discussion dans lesquels

sont présentés la tache expérimentale effectuée, les analyses mis en jeu, les résultats obtenues et la modélisation empirique et intelligente réalisées, selon la démarche discutée précédemment. Notre thèse s'achève par une conclusion générale dans laquelle l'essentiel des résultats obtenus est présenté avec des perspectives à plus ou moins long termes.

Chapitre I

Séparation par adsorption : Théories et caractéristiques

I.1. Introduction

L'eau est un transporteur important des métaux lourds de leur sources jusqu'à notre organisme en passant par la chaine alimentaire (légumes, fruit, poissons, viande animale, eau potable…). Même si les métaux lourds se trouvent à l'état de traces, qui ne constituent pas un réel danger à court terme, or leur toxicité se développe par bioaccumulation dans les organismes jusqu'à atteindre une concentration critique qui les rend dangereux. À cet effet leur élimination de l'organisme est impérative et une priorité majeure afin d'assurer une protection à long terme des écosystèmes.

Plusieurs techniques de traitement des eaux usées riches en métaux lourds ont été étudiées et mises en œuvre. Parmi ces méthodes, le processus de séparation par adoption solide-liquide qui a attiré et attire toujours l'attention des chercheurs à cause des multiples avantages qu'il possède.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Dans ce chapitre, les notions fondamentales sur lesquels reposent le phénomène d'adsorption, l'effet des paramètres opératoires sur le rendement et la capacité de ce processus dans l'élimination des polluants, les différents procédés possible ainsi que les isothermes empiriques développés pour interpréter ce phénomène sont présentés et étudiés.

I.2. Les procédés de séparation pour l'élimination des polluants

De nombreuses techniques de séparation utilisées dans le traitement des eaux usées sont mises en jeu, tels que la précipitation chimique, l'échange d'ion, l'adsorption, la filtration membranaire, le traitement électrochimique, etc. Il est à noter que le choix des techniques de traitement les plus appropriées dépendent de la concentration initiale du polluant (métal lourd, colorant, phénol et ses dérivés, toluène…), la composition des eaux usées, le capital d'investissement, la fiabilité et la flexibilité des installation et aussi l'impact environnemental du procédé industriel (Kurniawan, Chan, Lo et Babel, 2006). Chacune de ces techniques de séparation possède des avantages mais son application peut être limitée à cause de ses inconvénients.

I.2.1. Précipitation chimique

L'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses a été traditionnellement effectuée par précipitation chimique vue sa simplicité et son faible cout. Cependant, la précipitation chimique est généralement adaptée pour traiter les eaux usées contenant une forte concentration car elle est inefficace lorsque la concentration des ions métalliques est faible. Sur le plan économique la précipitation chimique est considérée comme assez couteuse

car elle engendre des grandes quantités de boues à traiter avec de grandes difficultés (Jung *et al.*, 2001)

I.2.2. Résines échangeuse d'ion

Le traitement par résines échangeuses d'ion a été largement utilisé. Cependant, la régénération de ces résines faisant appel à des réactifs chimiques, peut causer une grave pollution secondaire. Un tel procédé est jugé non rentable surtout s'il traite une grande quantité d'eau usée contenant une faible teneur en métaux lourds (Kang, Lee, Moon et Kim, 2004).

I.2.3. Séparation membranaire

La filtration membranaire constitue un moyen efficace pour l'élimination des métaux lourds et d'autres polluants, mais la complexité du processus, le cout élevé et le faible flux dû à l'encrassement des membranes limitent son utilisation (Cséfalvay, Pauer et Mizsey, 2009).

I.2.4. Coagulation-floculation

L'utilisation de la technique de coagulation-floculation offre un moyen de traitement des eaux usées chargées de métaux lourd et de polluants organiques. Les boues produites offrent des caractéristiques intéressantes en faveur de la décantation et la déshydratation, néanmoins, cette méthode implique la consommation de produits chimiques ainsi que l'augmentation du volume de boues généré (Guyot *et al.*, 1990).

I.2.5. Flottation

Une autre technique très utilisée pour traiter les eaux usées en grande quantité est la flottation. Elle offre plusieurs avantage par rapport aux méthodes plus classiques, tels qu'une sélectivité et une efficacité élevées, un faible temps de détention, un faible couts d'exploitation et une production de boues très concentrées (Rubio, Souza et Smith, 2002). Cependant cette technique possède des inconvénients inévitables : un capital initial d'investissement très élevé en plus des couts importants de fonctionnement et d'entretien.

I.2.6. Électrodialyse

Les procédés électrochimiques sont rapide, facile à contrôler, néanmoins, leur mise au point exige un capital d'investissement initial élevé et un apport énorme en électricité, ce qui limite son exploitation (Sadrzadeh, Mohammadi, Ivakpour et Kasiri, 2008).

I.2.7. Adsorption

L'adsorption est un procédé reconnu pour l'élimination d'une multitude de composés tel que les métaux lourds lorsqu'ils se trouvent en faible quantité dans les eaux usées. Parmi les matériaux utilisés comme adsorbants industriels : 5 grands types d'adsorbants physiques ont prouvé leurs efficacité, avec une caractéristique commune : leur grande surface spécifique (de 500 à 1500 m^2/g et plus de 2000 m2/g pour les matières synthétiques). Ce sont les charbons actifs (obtenu par pyrolyse de matière carbonée par combustion), les zéolithes (Aluminosilicates cristallisés microporeux), les alumines (obtenus par thermolyse du trihydroxyde d'aluminium), les gels de silice ($Si(OH)_4$ en phase aqueuse) et les argiles activées:

il a été démontré que le charbon actif est de loin le plus efficace sur de nombreuses molécules (Rivera-Utrilla, Bautista-Toledo, Ferro-García et Moreno-Castilla, 2003) . Les principales propriétés physiques des principaux adsorbants sont données dans le tableau I.1.

Cependant le cout élevé du charbon actif limite son utilisation. Ces dernières années, de nombreux composés de faible cout ont été développés et testés pour remplacer le charbon actif. Leur exploitation n'est pas conditionnée seulement par leur pouvoir d'adsorption mais aussi de leur valeur ajoutée et de leur biodégradabilité.

Tableau I.1: Principales caractéristiques physiques des adsorbants (Morel, 1996)

Adsorbant	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente ($kg.m^{-3}$)
Charbons actifs	400 à 2 000	1,0 à 4,0	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700
Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2,0 à 5,0	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1,0 à 6,0	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4,0 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700

I.2.8. Comparaison des procédés d'élimination

Dans le Tableau I.2, une comparaison entre quatre procédés d'élimination est donnée.

Tableau I.2: Comparaison des procédés d'élimination(Aderhold, Williams et Edyvean, 1996; Mohammadi, Madaeni et Moghadam, 2003; Rubio *et al.*, 2002)

Méthode	Inconvénients	Avantages
Neutralisation et précipitation	- Inactive devant les complexes métalliques stables - La précipitation reste toujours incomplète. - Une énorme quantité de solvant doit être utilisée.	- Méthode simple qui ne demande pas de maintenance.
Adsorption	- La saturation de l'adsorbant qui peut engendrer le relâchement des métaux lourds.	- Méthode valable pour une large gamme de polluants.
Résines d'échanges d'ions	- Demande des installations énormes. - La régénération des résines crée une pollution qu'il faudra l'éliminer.	- L'eau récupérée est sous une forme pure réutilisable. - Les métaux lourds éliminés sont contenus dans un volume de liquide très fortement faible par rapport au volume initial.
Séparation par membranes	- Risque de colmatage.	- Méthode de séparation sélective.
Électrodialyse	- Risque de colmatage. - Exige une maintenance délicate.	- Élimination des ions cationiques et anioniques en même temps
Coagulation-floculation	- Consommation de produits chimiques - Génération d'un volume énorme de boues	- Capacité d'inactivation bactérienne - Bon réglage de boues et bonnes caractéristiques de déshydratation
Flottation	- Coût en capital initial élevé - Coût de fonctionnement et d'entretien élevés	- Sélectivité vis-à-vis du métal - Faible temps de rétention - Élimination des petites particules

I.3. Procédé de séparation par adsorption

I.3.1. Phénoménologie de l'adsorption

L'adsorption d'un soluté à partir d'une solution sur une surface solide se produit comme le résultat d'une des deux propriétés caractéristiques pour un système solvant-soluté-solide donnée ou une combinaison de ceux-ci. La première propriété est la force motrice de l'adsorption (qui est le résultat du caractère lypophobique d'un soluté relative à un solvant particulier), la seconde est la grande affinité du soluté envers le solide. Pour la majorité des systèmes de traitement de l'eau et de l'eau usée, l'adsorption est le résultat de l'action combinée de ces deux forces (Gerente *et al.*, 2007).

I.3.2. Mise en évidence de l'adsorption par les solides

La figure III.1 montre schématiquement les trois manifestations classiques de l'adsorption à la surface d'un solide (Koller, 2010):

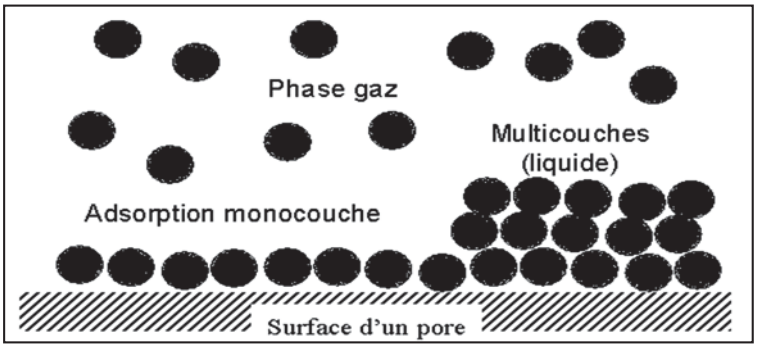


Figure I.1: Phénomène d'adsorption (Slejko, 1985)

- Le cas 1 concerne l'adsorption d'un gaz pur (A) par un adsorbant et est caractérisé par une chute de pression du gaz dès qu'un volume donné de ce dernier est mis en contact de l'adsorbant où la concentration des molécules de (A) qui forment la phase adsorbée, est nettement plus élevée à la surface que dans la phase gazeuse.
- Le cas 2 concerne l'adsorption d'un mélange gazeux binaire (A+B), caractérisé aussi comme dans le cas précédent, par une chute de pression ainsi qu'une composition de la phase adsorbée assez différente de celle du mélange gazeux.
- Le cas 3 concerne l'adsorption d'un mélange liquide (A+B) sur le solide adsorbant, où un composé est préférentiellement adsorbé par rapport à l'autre. Ces phénomènes d'adsorption par les solides sont dus à des forces d'interaction physiques entre les atomes ou groupement d'atomes, qui constituent la couche superficielle du solide, tout en faisant intervenir les forces de Van der Waals ainsi que les liaisons hydrogène (Slejko, 1985).

I.3.3. Équilibre d'adsorption

Le procèdes d'adsorption entraine une distribution d'équilibre quantitative entre deux phases. Des solutions contenant des quantités connues de substances d'intérêt (adsorbat) sont équilibrées avec l'adsorbant. À l'équilibre la quantité de substance disparue de la solution

est supposée être adsorbée par le solide. Cette distribution solide/solution est donc caractérisée par un coefficient de distribution donné par l'équation (I.1)

$$K_d = \frac{q}{C_{eq}} \tag{I.1}$$

Ou à l'équilibre q représente la masse de la substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant, C_{eq} est la masse de la substance en solution par unité de volume de la solution et K_d représente le coefficient de distribution linéaire exprimé en unités de volume par unité de masse. L'adsorption est décrite par des réactions chimiques impliquant des formes chimiques spécifiques de l'adsorbant et des groupements réactionnels de la surface spécifique. En outre, chaque réaction est caractérisée par une constante d'équilibre qui peut être appliquée à n'importe quel environnement, quelle que soit les caractéristiques de l'environnement dans lequel la réaction d'adsorption se produit (Faust et Aly, 1998).

I.3.4. Types d'adsorption

Trois différents types d'adsorption existent. Ce sont l'échange d'ions, l'adsorption physique et l'adsorption chimique (figure I.2).

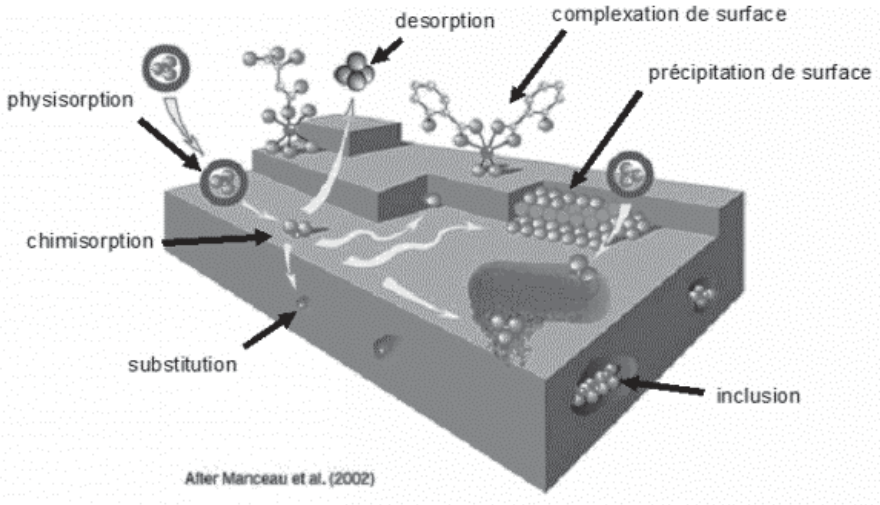


Figure I.2: Types d'adsorption (Manceau, Marcus et Tamura, 2002)

I.3.4.1. Échange par adsorption

L'échange par adsorption ou échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une substance se concentrent sur une surface comme un résultat d'attraction électrostatique vers les sites chargés à la surface. Pour deux adsorbats ioniques potentiels, en l'absence d'autres effets spécifiques de sorption, la charge de l'ion est le facteur déterminant pour l'échange par adsorption (l'ion avec une valence élevée sera le plus rapidement adsorbé). Pour les ions de charge égale, leurs tailles moléculaires déterminent l'ordre de préférence pour l'adsorption, le plus petit étant le plus capable de se rapprocher au site d'adsorption et donc le plus favorisée. (R. T. Yang, 1997)

I.3.4.2. Adsorption physique

L'adsorption physique est due à de faibles forces d'attraction entre les molécules (forces de Van Der Waals). La matière adsorbée n'est pas fixée à un site spécifique, mais elle est plutôt libre pour subir un mouvement de translation avec l'interface; l'adsorption physique est généralement réversible (Gerente *et al.*, 2007).

I.3.4.3. Adsorption chimique

L'adsorption chimique, aussi appelée chimisorption, a lieu à la suite de liaisons chimiques ayant formés entre la molécule du soluté et l'adsorbant. Les molécules adsorbées sont localisées dans des sites spécifiques et à cet effet elles ne sont pas libres pour maigrir à la surface. À titre d'exemple, l'adsorption d'un ion métallique sur une surface d'oxyde comprend la formation de liaisons de l'ion métallique avec les atomes d'oxygène de surface et la libération de protons à partir de la surface (Batana, 2011).

On peut déjà dégager quelques lois simples concernant l'adsorption physique :

- les gaz facilement condensables s'adsorbent en grande quantité (l'adsorption augmente avec le point d'ébullition de l'adsorbat)
- l'adsorption augmente avec la surface spécifique de l'adsorbant
- l'adsorption croît avec la pression opératoire et décroît avec la température
- l'adsorption croît avec la température critique de l'adsorbat : un gaz ou une vapeur adsorbé(e) préférentiellement déplace les autres gaz qui ont été adsorbés auparavant (élution)
- les molécules polaires s'adsorbent préférentiellement sur les adsorbants polaires.

Le tableau I.3 présente les principales différences entre la physisorption et la chimisorption.

Tableau I.3: Différences entre physisorption et chimisorption (Batana, 2011)

Type d'adsorption	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison	Van der Waals (électrostatique)	Ionique ou covalente
Énergie de liaison	Faible	Forte
Réversibilité	Facile	Difficile
Type de couche	Poly-moléculaire	Mono-moléculaire
Chaleur d'adsorption (KJ/mol)	50	100 à 500

I.3.5. Principales étapes de l'adsorption physique

Considérons une particule d'adsorbant que nous supposons poreuse dans sa masse placée au sein du fluide. L'adsorption du soluté sur l'adsorbant nécessite :

1) Son transport du sein de la phase fluide jusqu'au voisinage immédiat de la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert résulte d'un processus de diffusion moléculaire (et parfois également tourbillonnaire) qui prend place dans la phase fluide à l'extérieur de la particule.

2) Son transfert de l'extérieur de la particule à l'intérieur des pores. Cette étape résulte également d'un processus de diffusion qui peut révéler du couplage d'autres phénomènes (effet Knudsen par exemple). Cette diffusion prend place dans la phase fluide mais à l'intérieur des pores du solide
3) Son transfert sur la surface elle-même, en phase adsorbée, des régions de concentration élevée vers les régions de faible concentration. Ce processus est une migration en surface. On peut le comparer à un véritable mécanisme de diffusion. Par abus, on l'appellera "diffusion interne dans le solide".
4) Son adsorption proprement dite, c'est à dire sa fixation à la surface de l'adsorbant (paroi des pores). Cette étape est très rapide et n'influe jamais sur le processus global.

Ces quatre étapes sont illustrées dans la figure I.3.

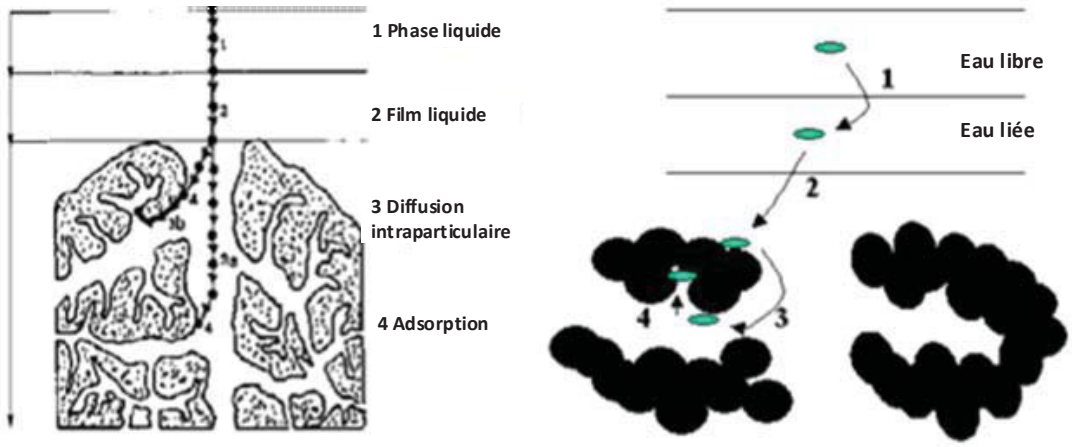


Figure I.3 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux; d'après Weber et Smith (De Laat, 1988)

On peut remarquer que les étapes 2 et 3 se développent en parallèle. Leur différence essentielle provient du fait qu'elles s'effectuent à l'intérieur de phases différentes.

Par ailleurs, les trois dernières étapes ont lieu à l'intérieur de la particule. Elles ne dépendent donc pas du procédé choisi pour réaliser le contact fluide-solide. Signalons enfin dès maintenant que l'étape de fixation est toujours considérée comme très rapide et sa contribution à la résistance globale au processus d'adsorption peut être négligée.

L'intensité d'une adsorption dépend de la concentration du soluté dans le liquide ainsi que de sa polarité et de la température du système. Une substance polaire soluble dans l'eau ou dans un autre solvant, s'adsorbe mal sur un adsorbant, comparativement à une substance non polaire qui peut être totalement retenue. Généralement l'adsorption est moins performante en présence de solvants polaires et chaque type d'adsorbant est caractérisé par une isotherme d'adsorption.

I.3.6. Procédés d'adsorption

On peut diviser les procédés d'adsorption en trois groupes :

- les procédés discontinus
- les procédés semi-continus
- les procédés continus

I.3.6.1. Procédés discontinus

Ce type d'opération rarement utilisé pour le traitement des gaz s'avère souvent avantageux pour les liquides. Le liquide à traiter et l'adsorbant sont mélangés dans un contacteur à la température désirée (figure I.4). L'adsorbant est généralement réduit en poudre.

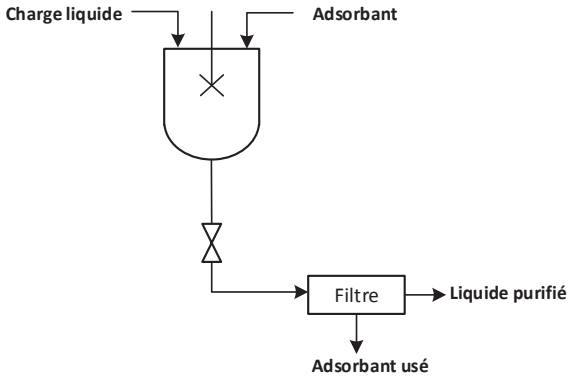


Figure I.4: Adsorption discontinue

Le temps nécessaire à l'adsorption dépend surtout de la concentration du soluté, de la taille des particules d'adsorbant, de la viscosité du liquide et de l'intensité d'agitation. On apporte de la chaleur pour diminuer la viscosité du liquide ce qui accroît la diffusion du soluté et favorise le mouvement des particules dans le liquide.

Après cette première opération, la suspension est filtrée pour séparer l'adsorbant du liquide purifié, puis l'adsorbant est lavé et régénéré.

I.3.6.2. Procédés semi-continus

Ce type de procédé est réalisé le plus souvent au moyen de plusieurs adsorbants opérant soit en lit fixe, soit en lit fluidisé dont l'un au moins est en régénération pendant que les autres fonctionnements en adsorption.

I.3.6.2.1. Adsorption en lit fixe

Dans ce type d'opération, l'adsorbant est disposé en vrac dans des colonnes. Les particules ont une granulométrie étalée entre 60 µm et 5 mm. L'existence d'une zone d'adsorption est mise en évidence et elle progresse au cours du temps de l'entrée à la sortie de la couche, à la manière d'un front. La vitesse d'avancement du front dépend de la cinétique d'adsorption et de la vitesse superficielle du fluide dans la colonne. Le fluide qui quitte la couche est en équilibre avec l'adsorbant qui se trouve au bas de la colonne.

I.3.6.2.2. Adsorption en lit fluidisé

Le lit d'adsorbant est fluidisé par un courant du fluide à épurer uniquement par adsorption. Toutes les études effectuées jusqu'à présent prouvent que l'équilibre thermique entre gaz et solide se réalise très rapidement à l'entrée de la couche, et à cause du brassage, causé par les bulles, l'ensemble de la couche peut être considéré à température uniforme. De même, il semble qu'en raison de l'importante de la surface spécifique externe des particules, l'étape diffusionnelle n'est pas prépondérante sur le transfert de matière et comme les particules sont en général petites (diamètre <1 mm), la vitesse du transfert par diffusion interne est élevée. Ainsi il peut être considéré que l'équilibre de concentration se réalise rapidement entre le gaz et le solide et admis que le gaz quittant la couche est en équilibre avec l'ensemble des particules. La concentration en soluté dans le gaz évolue donc continuellement au cours du temps et par la suite ce type de mise en contact par fluidisation s'avère peu efficace vis à vis de l'adsorption.

I.3.6.3. Procédés continus

Ce type de procédé repose sur la circulation des particules en lit mobile. Dans les systèmes continus le solide et le liquide circulent à contre -courant. L'unité d'adsorption comprend deux parties : - Une section adsorption proprement dite ; - Une section régénération. Ce type de système commence à être utilisé pour le séchage de l'air (déshumidification). Le contact gaz-solide se fait soit dans des lits mobiles soit encore dans des lits fluidisés multi étagés avec circulation de solide entre les étages.

I.3.7. Cinétique d'adsorption en mode batch

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle.

L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes :

- le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant ;
- le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs ;
- L'adsorption proprement dite.

C'est généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption (Thomas, 1984) .

I.3.8. Modèles de cinétique d'adsorption

I.3.8.1. Cinétique de pseudo-premier ordre

Lagergren (en 1898) présente une équation de vitesse de premier ordre pour décrire le processus cinétique de l'adsorption solide-liquide de l'acide oxalique et l'acide malonique sur charbon de bois (Lagergren, 1898). Cette équation est considérée comme le premier modèle concernant le taux d'adsorption en fonction de la capacité d'adsorption. Elle peut être présentée comme suit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{I.2}$$

Où q_e et q_t (mg/g) sont les capacités d'adsorption à l'équilibre et à temps t (min), respectivement. K_1 (min-1) est la constante de vitesse pour une cinétique de pseudo-premier ordre. L'intégration de l'équation (I.2) avec les conditions limites de q_t=0 à t = 0 donne l'équation (I.3) (Y. S. Ho et McKay, 2000).

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \tag{I.3}$$

qui peut être reconstituée à la relation (I.4):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \tag{I.4}$$

Pour distinguer les équations cinétiques basées sur la capacité d'adsorption et non pas la concentration de la solution, l'équation de vitesse de premier ordre de Lagergren a été appelée pseudo-premier ordre (Y. S. Ho et McKay, 1998). Au cours des dernières années, elle a été largement utilisée pour décrire l'adsorption des polluants des eaux usées dans différents domaines, tels que l'adsorption de bleu de méthylène d'une solution aqueuse sur les grandes pelures de soja (Hameed et El-Khaiary, 2008a, 2008b; Tan, Ahmad et Hameed, 2008).

I.3.8.2. Cinétique de pseudo-deuxième ordre

En 1995, Ho décrit un procédé cinétique de l'adsorption d'ions métalliques divalents sur la tourbe, dans lequel la liaison chimique entre les ions de métaux divalents et les groupes fonctionnels polaires sur la tourbe, tels que les aldéhydes, les cétones, les acides, et les composés phénoliques sont responsables de la capacité d'échange cationique de la tourbe(Y. S. Ho, John Wase et Forster, 1995). Par conséquent, la réaction entre la tourbe et le métal peut être présentée par les équations (I.5) et (I.6), s'il s'agit de l'ion Cu^{2+} par exemple (Y. S. Ho et McKay, 2000):

$$2P^- + Cu^{2+} \leftrightarrow CuP \tag{I.5}$$

$$2HP + Cu^{2+} \leftrightarrow CuP + 2H^+ \tag{I.6}$$

Où P^- et HP sont des sites actifs sur la surface de la tourbe. Les principales hypothèses pour les deux équations ci-dessus étaient que l'adsorption peut être de deuxième ordre, et l'étape limitante de la vitesse, peut-être l'adsorption chimique impliquant les forces de valence par le partage ou l'échange d'électrons entre la tourbe et les ions métalliques divalents. En outre, l'adsorption suit l'équation de Langmuir (Y. S. Ho et McKay, 2000). La vitesse d'adsorption, décrite par les équations (I.7) et(I.8), dépend de la quantité d'ions métalliques divalents sur la surface de la tourbe à l'instant t et celle adsorbée à l'équilibre. Par conséquent, l'expression de la vitesse peut être donnée comme suit

$$\frac{d(\mathrm{P})_t}{dt} = k_2\left[(\mathrm{P})_0 - (\mathrm{P})_t\right]^2 \tag{I.7}$$

$$\frac{d(\mathrm{HP})_t}{dt} = k_2\left[(\mathrm{HP})_0 - (\mathrm{HP})_t\right]^2 \tag{I.8}$$

Où $(P)_0$ et $(HP)_0$ désignent la quantité de sites d'équilibre disponibles sur la tourbe, $(P)_t$ et $(HP)_t$ désignent la quantité de sites actifs occupés sur la tourbe à l'instant *t*, et k_2 (g/(mg.min)) est la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption de pseudo-deuxième ordre (Y. S. Ho et McKay, 1998).

La force motrice, (q_e-q_t) est proportionnelle à la fraction disponible de sites actifs. Puis, on donne la relation(I.9).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{I.9}$$

L'équation (I.9) peut être réarrangée comme suit :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \tag{I.10}$$

Intégrer l'équation (I.10) avec les conditions limites de q_t=0 à t = 0, on obtient :

$$\frac{1}{(q_e - q_t)^2} = \frac{1}{q_e} + k_{p2}dt \tag{I.11}$$

qui peut être réorganisée comme suit :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{V_0} + \frac{1}{q_e}t \tag{I.12}$$

Avec

$$V_0 = k_2 q_e^2 \tag{I.13}$$

Où V_0 (mg/(g.min)) désigne la vitesse initiale d'adsorption, et les constantes peuvent être déterminées expérimentalement en traçant les t/q_t contre q_t. De même, l'équation de vitesse de deuxième ordre de Ho a été appelée l'équation de vitesse de pseudo-deuxième ordre pour distinguer les équations cinétiques basées sur la capacité d'adsorption au lieu de la concentration de la solution (Y.-S. Ho, 2006). Cette équation a été appliquée avec succès pour l'adsorption des ions métalliques, des colorants, des herbicides, des huiles, et des substances organiques à partir de solutions aqueuses(Al-Asheh, Banat et Masad, 2004; Anirudhan et Radhakrishnan, 2008; Cheng *et al.*, 2008; Hameed, 2008; Hameed, Mahmoud et Ahmad, 2008; Pan *et al.*, 2003; Petroni, Pires et Munita, 2004; Yan et Viraraghavan, 2003).

I.3.8.3. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de la diffusion intra particule a été proposé par Weber et Morris. Il est représenté par l'équation (I.14)(Slejko, 1985).

$$q_t = K_{\text{int}}\sqrt{t} \tag{I.14}$$

Avec K_{int} est la constante de vitesse pour une cinétique du modèle de diffusion intra particule (mg/g.min$^{1/2}$), q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg d'adsorbat/g d'adsorbant), t le temps (min). La constante K_{int} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle. Le coefficient de diffusion D peut être calculé par la formule(I.15).

$$t_{1/2} = \frac{0.03R_g^2}{D} \tag{I.15}$$

$t_{1/2}$: Temps de demi–réaction en s (réaction d'adsorption à l'équilibre).

R_g: Rayon des grains de l'adsorbant en (cm).

D: Coefficient de diffusion intra particule en (cm²/s).

I.3.8.4. Modèle d'Elkovich

Ce modèle est représenté par l'équation (I.16) (Senthilkumaar, Kalaamani, Porkodi, Varadarajan et Subburaam, 2006).

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \tag{I.16}$$

Avec q_t est la capacité d'adsorption en fonction du temps (mg de polluant/g de support), t est le temps (min), α est le taux d'adsorption initiale en (mg/g.min) et β la constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption (g/mg)

I.3.9. Facteurs influents l'adsorption

Plusieurs facteurs affectent le processus d'adsorption. Ce sont notamment les caractéristiques de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat, la concentration ionique, le pH et la température. L'influence de ces facteurs est discutée ci-après.

I.3.9.1. La surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique est l'une des principales caractéristiques qui affectent la capacité d'adsorption, car cette dernière est proportionnelle à la surface spécifique, cela veut dire que l'adsorption d'un soluté augmente avec une augmentation de la surface (Faust et Aly, 1998). La surface spécifique, par unité de volume d'un adsorbant, augmente avec la diminution de la taille des particules (Sharma, 2001). En conséquence, la capacité d'adsorption par unité de poids d'adsorbant augmente avec une réduction du diamètre des particules.

La composition d'un adsorbant pourrait être une information préliminaire utile, pour évaluer la pertinence d'adsorbant pour l'élimination des métaux lourds ou d'autres polluants. Le degré d'adsorption dépend du type et de la densité des sites d'adsorption disponibles et de la nature de l'ion d'adsorption (Singh, Sharma et Banerjee, 2002) .

I.3.9.2. Les propriétés physicochimiques de l'adsorbat

L'adsorption est influencée par plusieurs propriétés physico-chimiques d'un adsorbat (substance à adsorbé). Ce sont la solubilité, la charge, le poids moléculaire, la taille d'une molécule d'adsorption et le rayons ioniques.

I.3.9.2.1. La solubilité

La solubilité est la propriété la plus importante qui affecte la capacité d'adsorption. Une solubilité plus élevée indique une interaction forte entre soluté et solvant par affinité et par conséquent le degré d'adsorption prévu va être faible en raison de la nécessité de rompre l'interaction soluté-solvant avant que l'adsorption peut se produire.

I.3.9.2.2. Le numéro atomique ou taille d'ion

Il a été montré que pour les métaux de transition l'adsorption augmente avec le nombre atomique et diminue avec la diminution de taille ionique (Singh *et al.*, 2002).

I.3.9.2.3. La force ionique

L'eau usée ou brute contient un mélange de nombreux ions et composés. Ces ions peuvent améliorer l'adsorption, peuvent agir de façon relativement indépendante ou peuvent interférer avec l'ion ou le composé à adsorber. L'adsorption d'un seul ion est sensible à la force ionique de la solution ou la capacité d'adsorption croit avec la diminution de la concentration ionique (Faust et Aly, 1998; Weber, 1972). Le degré d'inhibition mutuelle, en cas de mélange, est lié à la taille, la concentration, et les affinités d'adsorption des molécules concurrentes (Weber, 1972).

I.3.9.3. La température

L'élévation de température favorise à la désorption, diminuant ainsi la quantité du constituant adsorbé (Hannachi, Habaili, Chtara et Ratel, 2007).

I.3.9.4. La concentration du polluant en solution

L'adsorption des substances s'accroît avec l'augmentation de leur concentration dans la solution (Hannachi *et al.*, 2007).

I.3.9.5. Le pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre (Degremont, Monod et Brault, 1993).

I.3.9.6. Le temps de contact

Il doit être suffisant pour que l'adsorption atteigne l'équilibre. Après il peut devenir un facteur limitant surtout si le phénomène inverse appelé résorption se manifeste (c'est dans le cas de l'adsorption physique surtout).

I.3.9.7. La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon celui qui a la plus grande polarité (Ruthven, 1984).

I.3.9.8. La variation de la capacité d'adsorption

D'une manière générale il y a augmentation de la capacité d'adsorption surtout dans les cas suivants (Thomas, 1984):

1. Lorsque la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
2. Lorsque le poids moléculaire du soluté augmente.
3. Lorsqu'il y a diminution du pH et que celle-ci s'accompagne d'une diminution de la solubilité du soluté.
4. Lorsque la concentration du soluté adsorbant est élevée.
5. Lorsque la granulométrie de l'adsorbant est faible.
6. Lorsque la taille des molécules adsorbables est faible.

I.3.10.Isothermes d'adsorption

I.3.10.1. Définition

La performance d'une adsorption dépend en grande partie de l'équilibre entre les deux phases. Cet équilibre fixe en effet la capacité maximale qui peut être atteinte dans les conditions opératoires.

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. Il rend compte de la relation entre la concentration en soluté adsorbé et la concentration en soluté dans la phase liquide. La plus grande famille de représentation de l'équilibre est les isothermes où l'on porte la masse de soluté (m) adsorbé par l'unité de masse de l'adsorbant en fonction de la pression partielle du gaz dans la phase vapeur à température constante.

I.3.10.2. La capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc…) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc…). Elle peut être généralement exprimée par la relation (I.17) (Bellir, 2002; Monarrez, 2004).

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m_s} \qquad \text{(I.17)}$$

Avec :

Q : Capacité d'adsorption du support ($mg.g^{-1}$).

C_0: Concentration initiale du substrat ($mg.L^{-1}$) à $t = 0$.

C_t: Concentration du substrat ($mg.L^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

V: Volume de la solution (L).

m_s: Masse du support (g).

I.3.10.3. Les isothermes

Brunauer a classé les isothermes d'adsorption en cinq types généraux (Lowell, Shields, Thomas et Thommes, 2004):

- Type 1 : c'est le type de Langmuir. La forme est hyperbolique et la courbe $m=f(p/p_0)$ approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme est rencontré en adsorption chimique mais aussi lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat quand il s'agit d'une adsorption physique (figure I.5).

  Avec :

  p: Représente la pression partielle ;

  p_0 : Tension de vapeur du soluté ;

  p/p_0 : Activité ou saturation relative du soluté.

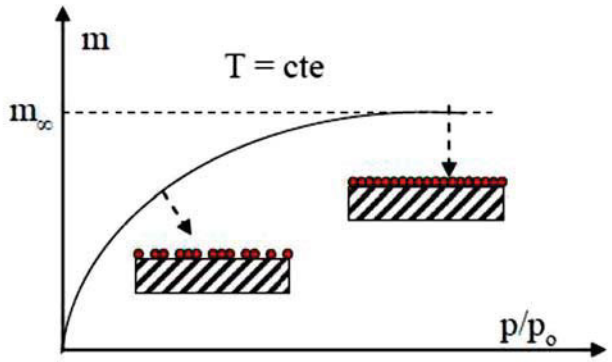


Figure I.5: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type I (Hemati, 2002).

- Type 2 : c'est le type appelé sigmoïde. La courbe $m=f(p/p_0)$ admet une asymptote pour $p/p_0 = 1$. C'est le type le plus fréquent et selon Brunauer, Emmet et Teller (B.E.T.) (Lowell, Shields, Thomas et Thommes, 2004), la première partie de la courbe correspond à une adsorption mono-moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'une certaine épaisseur (figure I.6).

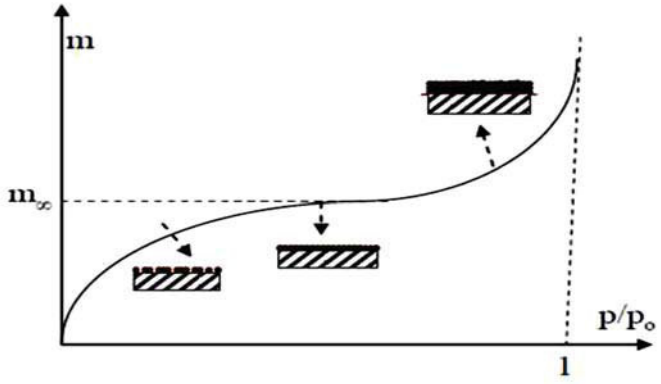


Figure I.6: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type II (Hemati, 2002).

C'est l'isotherme la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores, (diamètre supérieur à 500A°environ). Le point d'inflexion de l'isotherme indique que la première couche est totalement saturée, la polycouche pouvant alors se produire au fur et à mesure que la pression relative augmente, le nombre de couches pouvant être très important.

- Type 3 : La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/Po tende vers 1. Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat (figure I.7).

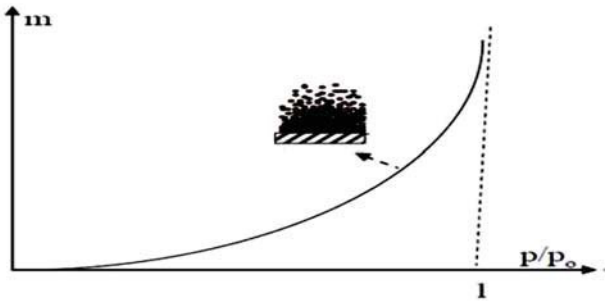


Figure I.7: Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type III (Hemati, 2002).

Cette isotherme est peu fréquente. Elle indique la formation de couches poly moléculaires, dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono moléculaire (Hemati, 2002).

- Type 4 : les isothermes de ce type sont semblables à celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour $p/p_0 = 1$. Dans ce cas, il y a un phénomène

de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarités (figure I.8).

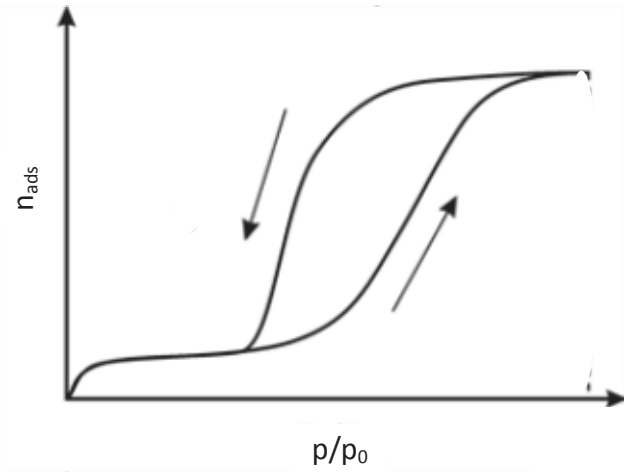


Figure I.8 : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type IV (Hemati, 2002).

Cette isotherme a lieu dans le cas des solides poreux, avec des diamètres des pores compris entre 15 et 1000 Å. La pente croît à des pressions relatives élevées, ce qui indique que les pores sont totalement remplis. Comme pour l'isotherme de type II, la poly couche démarre quand la monocouche est totalement réalisée. Quand on augmente la pression, des couches poly moléculaires se forment; il arrive un moment où il y a suffisamment d'épaisseur sur les lèvres des pores que celles-ci se réunissent, et forment alors le mécanisme de séparation des phases liquide et gazeuse, nécessaires, à une plus facile condensation du gaz dans les pores (Hemati, 2002).

- Type 5 : les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de p/p_0. Pour des valeurs plus élevées de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie (figure I.9).

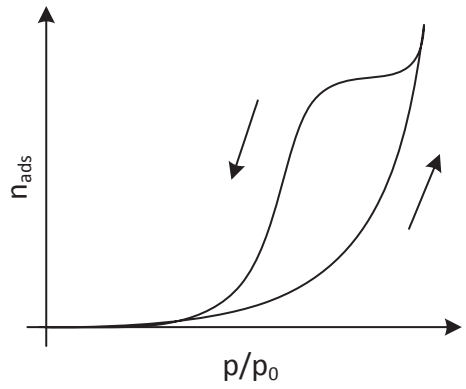


Figure I.9 : Isotherme d'adsorption de vapeur condensable de type V (Hemati, 2002).

Cette isotherme donne lieu aussi comme pour le cas de l'isotherme de type IV à une hystérisée. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est- à- dire que la poly couche démarre, bien avant que la monocouche ne soit totalement réalisée. Ce type d'isotherme

est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores du même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. La forme des isothermes de type IV et V présente à la fin, une pente différente attribuée à la géométrie des pores. Donc pour le type IV et V il y a le phénomène d'hystérésis (adsorption suivie de désorption), et l'absence de l'asymptote, et c'est ce qui les caractérisent des autres types (Hemati, 2002).

La figure I.10 illustre le mécanisme d'adsorption dans chaque type (A : type I, B : type II, C : type III et D : type IV et V).

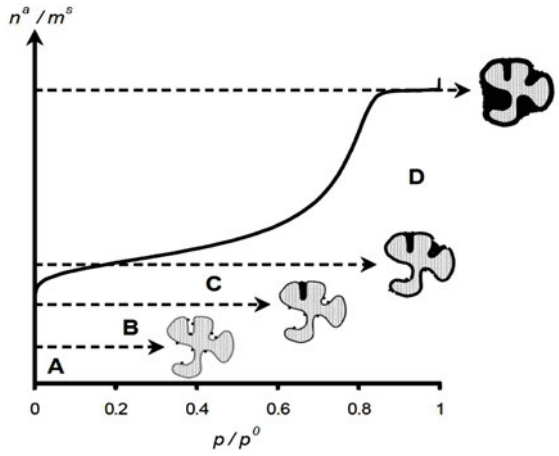


Figure I.10 : Interprétation des isothermes d'adsorption physique (Ruthven, 1984)

I.3.11. Théorie de l'adsorption

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé. Ils sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume. Ils sont présentés dans le tableau I.4. Nous n'allons pas discuter toutes les théories de l'adsorption mais nous allons considérer brièvement les modèles les plus courants.

Tableau I.4 : Les modèles d'isothermes d'adsorption

Isotherme	Forme non linéaire	Forme linéaire	graphe	référence
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + bC_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ_0} + \frac{C_e}{Q_0}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{bQ_0 C_e}$ $q_e = Q_0 - \frac{q_e}{bC_e}$ $\frac{q_e}{C_e} = bQ_0 - bC_e$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs C_e $\frac{1}{q_e}$ vs $\frac{1}{C_e}$ q_e vs $\frac{q_e}{bC_e}$ $\frac{q_e}{C_e}$ vs q_e	(Langmuir, 1916)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs $\log C_e$	(Freundlich, 1906)
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_s \exp(-k_{ad}\varepsilon^2)$	$\ln(q_e) = \ln(q_s) + k_{ad}\varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs ε^2	(Dubinin et Radushkevich, 1947)
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_\gamma C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_\gamma + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs C_e	(Micromeritics Instrument Corporation, s.d.)

Flory-Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1-\theta)^{n_{FH}}$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \log\left(K_{FH}\right) + n_{FH}\log(1-\theta$	$\log\left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs $\log(1-\theta)$	(Horsfall et Spiff, 2005)
Hill	$q_e = \frac{q_{s_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{s_H} - q_e}\right) = n_H \log(C_e) - \log(K_D)$	$\log\left(\frac{q_e}{q_{s_H} - q_e}\right)$ vs $\log(C_e)$	(Hill, 1909)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_H C_e}{1 + a_R C_e^g}$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right) = g\ln(C_e) - \ln(a_R)$	$\ln\left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs $\ln(C_e)$	(Redlich et Peterson, 1959)
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$	$\beta_S \ln(C_e) = -\ln(\frac{K_S}{q_e}) + \ln(a_R)$	$\ln(\frac{K_S}{q_e})$ vs $\ln(C_e)$	(Sips, 1948)
Toth	$q_e = \frac{K_T C_e}{(a_T + C_e)^{1/t}}$	$\ln(\frac{q_e}{K_T}) = \ln(C_e) - \frac{1}{t}\ln(a_T + C_e)$	$\ln(\frac{q_e}{K^T})$ vs $\ln(C_e)$	(Toth, 1971)
Koble-Corrigan	$q_e = \frac{AC_e^n}{1 + BC_e^n}$	$\ln(\frac{q_e}{K_T}) = \ln(C_e) - \frac{1}{t}\ln(a_T + C_e)$	-	(Koble et Corrigan, 1952)
Khan	$q_e = \frac{q_s b_K C_e}{(1 + b_K C_e)^{nK}}$	-	-	(Khan, Ataullah et Al-Haddad, 1997)
Radke-Praunsnitz	$q_e = \frac{a_{RP}\tau_R C_e^{\beta_R}}{a_{RP} + \tau_R C_e^{\beta_R - 1}}$	-	-	(Vijayaraghavan, Padmesh, Palanivelu et Velan, 2006)
BET	$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e)[1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{q_s C_{BET}} + \frac{(C_{BET} - 1)}{q_s C_{BET}} \frac{C_e}{C_s}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)}$ vs $\frac{C_e}{C_s}$	(Brunauer, Emmett et Teller, 1938)
FHH	$\ln\left(\frac{C_e}{C_s}\right) = -\frac{\alpha}{RT}\left(\frac{q_s}{q_e d}\right)^r$	-	-	(Hill, 1909)
MET	$q_e = q_s\left(\frac{k}{\ln(C_s/C_e)}\right)^{1/3}$	-	-	(McMillan et Teller, 1951)

I.3.11.1. Modèle de Henry

Ce modèle prédit que, à faible concentration, la quantité adsorbée croît linéairement avec la concentration (équation(I.18)).

$$\rho_s m = K_C \tag{I.18}$$

Avec

K_C: La constante de Henry,

ρ_S: La masse volumique de l'adsorbant en $kg.m^{-3}$.

m: La masse de l'adsorbant en Kg.

La relation de Henry doit être valable pour tous types de systèmes adsorbat- adsorbant dans un domaine de concentration suffisamment faible, appelé le domaine de Henry. Dans ce domaine, les interactions entre les molécules adsorbées sont faibles et les quantités adsorbées également.

I.3.11.2. Model de Langmuir

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- tous les sites sont identiques
- chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche monomoléculaire
- l'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface

(Équation(I.19)),

$$n = \frac{n_s bc}{1 + bc} \tag{I.19}$$

Avec
n_S: La quantité d'adsorption maximale en monocouche ;
b: La constante de Langmuir.
Le paramètre b dépend de la température selon la relation de Van't Hoff ((I.20)).

$$b = b_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{I.20}$$

Où E est l'énergie d'activation pour l'adsorption.

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

I.3.11.3. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich a été présentée en 1926 et repose sur les hypothèses suivantes :

1- Les sites actifs ont des niveaux d'énergie différents.
2- Chaque site actif peut fixer plusieurs molécules.
3- Le nombre de sites actifs n'est pas déterminé.

L'équation empirique de Freundlich est $\varepsilon = RT \ln(P_S / P)$ donnée par (I.21),

$$n = \frac{n_s bc^m}{1 + bc^m} \tag{I.21}$$

où m est une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant, qui est généralement inférieure à 1.

Le modèle de Langmuir-Freundlich se réduit au modèle de Langmuir pour $m = 1$. Pour $m < 1$, il n'est pas valable à faible concentration puisque la pente à l'origine ($c = 0$) tend vers l'infini.

I.3.11.4. Modèles de Dubinin-Polanyi

Il s'agit des modèles basés sur l'approche du remplissage de volume avec l'application de la théorie du potentiel de Polanyi. Avec cette approche, on considère que les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant sont déterminées par un champ de potentiel et que le volume d'adsorbat W est uniquement une fonction du potentiel de ce champ ε d'après la relation (I.22)

$$W = f(\varepsilon) \tag{I.22}$$

L'expression de ε est donnée par la relation (I.23)

(I.23)

Avec P_S est la pression saturante.

La fonction f n'est pas définie théoriquement, on a donc recours à des corrélations empiriques. Selon la proposition de Dubinin-Radushkevich (équation II.9),

$$W = W_0 \exp\left(-k\frac{\varepsilon^2}{\beta^2}\right) \tag{I.24}$$

Avec

W_0: Le volume maximal adsorbable,

k: Une constante,

β : Un paramètre de normalisation.

La corrélation de Dubinin-Astakhov introduit un paramètre supplémentaire m lié à la distribution des tailles de pores (équation (I.25)).

$$W = W_0 \exp\left(-k\frac{\varepsilon^m}{\beta^m}\right) \tag{I.25}$$

À partir de la connaissance sur les volumes d'adsorbat, on peut calculer les quantités adsorbées en utilisant la densité du liquide pour les molécules adsorbées.

Un des défauts majeurs des modèles de Polanyi-Dubinin réside dans leur inconsistance thermodynamique dans le domaine de Henry.

I.3.11.5. Modèle de BET

Les modèles mentionnés précédemment décrivent uniquement les isothermes d'adsorption de type I. Les isothermes d'adsorption de type II et III peuvent être décrites par une théorie proposée par Brunauer, Emmett et Teller, basée sur une adsorption en multicouche où chacune des couches obéit à la théorie de Langmuir (Lowell, Shields, Thomas et Thommes, 2004).

Le modèle de BET a été initialement établi avec l'hypothèse d'un nombre infini de couches (équation(I.26)).

$$n = \frac{n_m K P}{(1 - P / P_S)(1 - P / P_S + KP)} \tag{I.26}$$

Avec,

n_M: La capacité d'adsorption dans la première couche en contact avec le solide,

K_i: La pente initiale de la courbe

À titre d'exemple, la description des données expérimentales par le modèle de BET de l'adsorption d'H_2O sur une alumine activée est représentée dans la figure I.11.

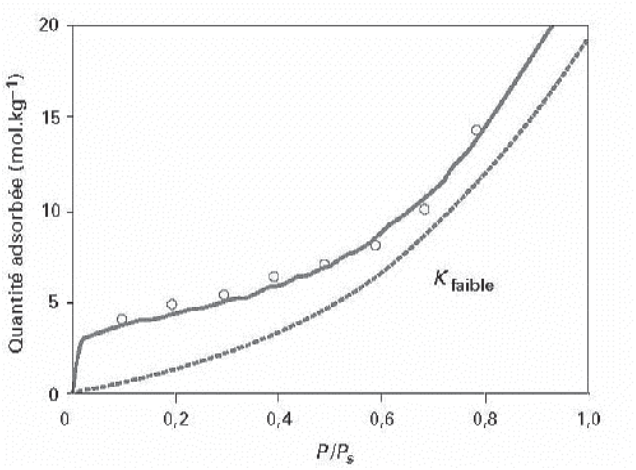


Figure I.11: Description des données expérimentales de l'adsorption de H2O dans une alumine activée (25 °C) par le modèle de BET

Le modèle précédent (équation(I.26)) prédit une quantité adsorbée à la pression saturante. Ce comportement irréaliste peut être éliminé en considérant un nombre n_m de couches m (équation(I.27)).

$$q = n_m KP \frac{1-(m+1)(P/P_s)^m + m(P/P_s)^{m+1}}{(1-P/P_S)(1-P/P_S+KP)(1-(P/P_s)^m)} \qquad \text{(I.27)}$$

Le modèle de BET est utile pour décrire les systèmes gaz-adsorbant avec condensation capillaire dans les pores dont la distribution des tailles conduit généralement à des isothermes d'adsorption de type II ou III. La Figure I.1 est un exemple d'un cas d'adsorption de H_2O dans une alumine activée.

Le modèle de BET est aussi couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche à partir d'une isotherme d'adsorption, généralement obtenue avec l'azote à une température cryogénique (T = 78 K) ; la surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbat recouvrent complètement la surface solide. Notons que, dans cette condition, une surface de 0,162 nm^2 est utilisée pour une molécule d'azote (Chitour, 1981).

I.3.12.Isothermes d'adsorption des mélanges

Les procédés d'adsorption industriels impliquent généralement un mélange à plusieurs adsorbats ayant des interactions entre eux. Pour ces systèmes, il est important de bien connaître non seulement les isothermes d'adsorption des corps purs, mais aussi les isothermes de co-adsorption du mélange pour avoir des prédictions précises des performances des procédés. Les mesures des isothermes de co-adsorption sont nettement plus compliquées que dans le cas des corps purs, ce qui rend particulièrement intéressant le

développement des modèles de co-adsorption capables de prédire les comportements de mélange à partir des connaissances sur les isothermes des corps purs (Meink *et al.*, 1977).

I.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons discuté les avantages et les inconvénients des méthodes de dépollution. Puis nous avons pu définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi la cinétique d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption. Enfin, nous avons étudié les différentes isothermes d'adsorption de corps pur et les modèles correspondants.

Chapitre II

Revue critique sur l'adsorption des métaux lourds par les fibres lignocellulosiques, la chitine et le chitosane : *Usage des techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation*

II.1. Introduction

Les études d'adsorption sont généralement menées en mode batch ou en colonne. Les études en mode batch visent à déterminer la cinétique et les constantes des isothermes tandis que les études en colonne sont effectuées pour déterminer la courbe de percée. L'efficacité d'élimination des polluants est la sortie la plus significative des études d'adsorption lorsqu'il s'agit du traitement des eaux usées. Cette efficacité dépend de plusieurs facteurs tels que les caractéristiques d'adsorbant, le temps de contact, la concentration en adsorbat etc. (Chowdhury et Saha, 2013).

Les données expérimentales disponibles sur le processus d'adsorption fournissent des informations précieuses sur la compréhension de base du comportement et le développement de ces processus, où les évaluations expérimentales ne sont pas toujours possible. Les techniques de mesure pour obtenir des données sur le processus d'adsorption peuvent être difficiles, coûteuses et consomme beaucoup de temps. Pour faire face à ces limitations, les ingénieurs et les scientifiques ont tenté d'acquérir des modèles qui utilisent des données expérimentales précises dans une procédure appropriée ce qui serait un modèle puissant pour comprendre et prévoir un processus. Par conséquent, les modèles intelligents tels que les forêt d'arbres décisionnelles (RF), le système adaptative d'inférence neurofloue (ANFIS), les machines vecteur support à moindre carrée (LS-SVM) et les réseaux de neurones artificiels (ANN) sont des modèles efficaces pour prédire le processus d'adsorption (Mehrorangm Ghaedi *et al.*, 2015; M. Ghaedi et Ghaedi, 2014; M. Ghaedi, Ghaedi, Abdi, Sahraei et Daneshfar, 2014; M. Ghaedi, Ghaedi, Ansari, Mohammadi et Vafaei, 2014; M. Ghaedi et Zeinali, 2014; Hosseini Nia, Ghaedi et Ghaedi, 2014).

Les algorithmes d'optimisation méta-heuristique inspirés du comportement social ou des phénomènes naturels, y compris l'algorithme d'abeilles (Mehrorangm Ghaedi *et al.*, 2015; M. Ghaedi, Ghaedi, Ansari, *et al.*, 2014), l'algorithme concurrentiel impérialiste (M. Ghaedi et Ghaedi, 2014; Hosseini Nia *et al.*, 2014) et l'optimisation par essaim de particules (M. Ghaedi, Ghaedi, Ansari, *et al.*, 2014) sont utilisés pour résoudre des problèmes complexes d'optimisation. Une autre méthode est la favori des méthodes d'optimisation méta-heuristiques est l'algorithme génétique (GA) (M. Ghaedi, Ghaedi, Abdi, Sahraei, *et al.*, 2014; M. Ghaedi et Zeinali, 2014).

II.2. Usage des matériaux naturels comme adsorbants

L'adsorption est une technique de traitement des eaux ou l'application demande une conception simple, une procédure facile et garantit un rendement relativement élevé.

L'adsorption sur du charbon actif a toujours prouvé qu'elle est très efficace, mais les charbons actifs commercialement disponibles sont coûteux par rapport aux déchets naturels à partir des quels ils sont fabriqués. En plus ces matériaux souffrent d'une faible régénération, ce qui encourage les chercheurs à chercher et à concevoir de nouveaux adsorbants. Les adsorbants peuvent être d'origine minérale, organique ou biologique, charbons actifs (Chern et Chien, 2003; Hu, Lei, Li et Ni, 2003; Jung *et al.*, 2001; Nouri, Haghseresht et Lu, 2002; M. F. R. Pereira, Soares, Órfão et Figueiredo, 2003; Rivera-Utrilla *et al.*, 2003), zéolites (Bosso et Enzweiler, 2002; Inglezakis, Loizidou et Grigoropoulou, 2003), argiles (Abollino, Aceto, Malandrino, Sarzanini et Mentasti, 2003; Al-Asheh, Banat et Abu-Aitah, 2003; Celis, HermosÍn et Cornejo, 2000; Shen, 2002; Yavuz, Altunkaynak et Güzel, 2003), les billes de silice (Ghoul, Bacquet et Morcellet, 2003; Krysztafkiewicz, Binkowski et Jesionowski, 2002), adsorbants à faible coût (sous-produits industrielle (Calace, Nardi, Petronio et Pietroletti, 2002; Garg, Gupta, Bala Yadav et Kumar, 2003; Gupta, Jain, Ali, Sharma et Saini, 2003; López, Martín, Pérez, López-Delgado et Alguacil, 2003; Netpradit, Thiravetyan et Towprayoon, 2003; Reddad, Gérente, Andrès, Thibault et Le Cloirec, 2003), déchets agricoles (Robinson, Chandran et Nigam, 2002a, 2002b), biomasse (Loukidou, Matis, Zouboulis et Liakopoulou-Kyriakidou, 2003; Vasudevan, Padmavathy et Dhingra, 2003) et matériaux polymères (résines polymères organiques (Atia, Donia, Abou-El-Enein et Yousif, 2003; A. Zhang, Asakura et Uchiyama, 2003), polymères macroporeux hyper réticulés (Azanova et Hradil, 1999; Pan *et al.*, 2003). Le tableau II.1 montre une liste non exhaustive de quelques exemples choisis d'adsorbants utilisés dans le traitement des eaux usées.

Récemment, de nombreuses approches ont été étudiées pour le développement des adsorbants moins coûteux et plus efficaces contenant des polymères naturels. Parmi ceux-ci, les polysaccharides tels que la chitine (Bailey *et al.*, 1999; Ravi Kumar, 2000; Synowiecki et Al-Khateeb, 2003), la cellulose (Kamel, Hassan et El-Sakhawy, 2006; Klemm, Heublein, Fink et Bohn, 2005; Low, Lee et Mak, 2004) et l'amidon (Wurzburg, 1986; Yuryev, Cesaro et Bergthaller, 2002), et leurs dérivés : chitosane (Babel et Kurniawan, 2003; Varma, Deshpande et Kennedy, 2004) et cyclodextrine (Crini et Morcellet, 2002; Del Valle, 2004; Singh *et al.*, 2002) méritent une attention particulière. Ces biopolymères représentent une alternative intéressante et attirante comme adsorbants en raison de leur structure particulière, leurs caractéristiques physico-chimiques, leur stabilité chimique, leur réactivité élevée et leur excellente sélectivité envers les métaux et les composés aromatiques, résultant de la présence de groupes réactifs chimiques (hydroxyle, acétamides ou des fonctions amine) dans leurs chaînes polymérique. En outre, il est bien connu que les polysaccharides qui sont des ressources abondantes, renouvelables et biodégradables, ont une capacité de s'associer par des interactions physiques et chimiques avec une grande variété de molécules (Ciesielski, Lii, Yen et Tomasik, 2003; Polaczek, Starzyk, Maleńki et Tomasik, 2000). Le coût aussi est en fait un paramètre important pour la comparaison des matériaux adsorbants. Selon (Bailey *et al.*, 1999), un adsorbant peut être considéré comme matériau de faible coût s'il nécessite peu de transformation, s'il est abondant dans la nature, ou s'il est un sous-produit ou déchet d'une

autre industrie. La cellulose (ou la lignocellulose), la chitine et son dérivé le chitosane sont classés comme adsorbants potentiels car peu coûteux, facilement disponibles et de faible coût.

Tableau II.1 : Travaux de référence sur les différents adsorbants utilisés dans le traitement des eaux usées

Adsorbant	Polluant	Référence
Charbon actif	Cr(VI)	((Hu *et al.*, 2003))
	Acide benzoïque	(Chern et Chien, 2003)
	colorants	(M. F. R. Pereira *et al.*, 2003)
	Pb^{2+}et Cd^{2+}	(Rivera-Utrilla *et al.*, 2003)
	Crésol	(Nouri *et al.*, 2002)
	Chlorophénols	(Jung *et al.*, 2001)
zéolites		
Scolécite	Pb^{2+}, Cu^{2+} et Cd^{2+}	(Bosso et Enzweiler, 2002)
Clinoptilolite	Pb^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+} et Fe^{2+}	(Inglezakis *et al.*, 2003)
Les argiles		
Montmorillonite	Mn^{2+}, Zn^{3+}et Ni^{2+}	(Abollino *et al.*, 2003)
Bentonites	Phénol	(Al-Asheh *et al.*, 2003)
Organobentonite	Phénol	(Shen, 2002)
Sépiolite	Hg^{2+}et Pb^{2+}	(Celis *et al.*, 2000)
kaolin	Cu^{2+}et Co^{2+}	(Yavuz *et al.*, 2003)
Billes de silice	Pb^{2+}et Cd^{2+}	(Ghoul *et al.*, 2003)
	Colorants	(Krysztafkiewicz *et al.*, 2002)
Adsorbants de faible coût		
Sous-produit de l'acier	Cu^{2+}	(López *et al.*, 2003)
Sciure	Colorants	(Garg *et al.*, 2003)
Boue d'hydroxyde de métal	Colorants	(Netpradit *et al.*, 2003)
Cendres volantes de bagasse	Cd^{2+}	(Garg *et al.*, 2003)
Pulpe de betterave à sucre	Cd^{2+}et Pb^{2+}	(Reddad *et al.*, 2003)
boues papetières	phénols	(Calace *et al.*, 2002)
épi de mais	Colorants	(Robinson *et al.*, 2002b)
La paille de blé	Colorants	(Robinson *et al.*, 2002a)
La levure de boulanger	Cd^{2+}	(Vasudevan *et al.*, 2003)
La biomasse fongique	As(V)	(Loukidou *et al.*, 2003)
Matériaux polymériques	U(VI),	(A. Zhang *et al.*, 2003)
Résine de polymère organique	Cu^{2+}et Pb^{2+}	(Atia *et al.*, 2003)
Polymère hydro-réticulé	phénols,	(Pan *et al.*, 2003)
	Aniline et benzène	(Azanova et Hradil, 1999)

II.2.1. Usage des matériaux lignocellulosiques comme adsorbants

Les déchets d'agriculture sont le meilleur choix pour ce genre d'application en raison de leurs contenance en matériaux lignocellulosiques et des avantages tels que la possibilité de leur régénération, leur disponibilité, leur biodégradabilité et bien sur leur faible coût (Batzias et Sidiras, 2007; Chellapandian Kannan, 2008; Dolphen, Sakkayawong, Thiravetyan et Nakbanpote, 2007; Gong, Jin, Chen, Chen et Liu, 2006; Lin, Zhan, Fang, Qian et Yang, 2008).

II.2.2. Caractérisation du matériau lignocellulosiques

Les matériaux lignocellulosiques ont été appelés photomasse parce qu'ils sont le résultat de la photosynthèse. Il existe plusieurs types de cellulose dans la paroi cellulaire des matériaux lignocellulosiques. La cellulose (30-50%) est un polymère linéaire d'unités de sucre b-D glucopyranose dont la chaîne moyenne a un degré de polymérisation d'environ 9000-10,000 unités. Environ 65% de la cellulose est fortement orientée et cristalline sans accès à l'eau et

d'autres solvants, tandis que le reste est composé de chaînes moins orientées qui sont en association avec l'hémicellulose (20-40%) et la lignine (15-25%).

Ainsi, comme sa diffusion partielle dans l'eau et dans d'autres solvants, la structure moléculaire de la cellulose donne une variété de caractéristiques telles que l'hydrophilie, le pouvoir de chélation et la biodégradabilité. De plus, la réactivité chimique est fortement fonction de la réactivité élevée du donneur des groupes OH dans les molécules de cellulose. Avec un plus faible degré de polymérisation que la cellulose, l'hémicellulose comprend un groupe de polymères de polysaccharides et des hémicelluloses qui ne sont pas cristallines varient en structure tandis que la composition du polymère est fonction de la source. Les lignines sont hautement ramifiées sans structure cristalline et elles sont composées de neuf unités de carbone provenant de l'alcool cinnamylique substitué dont la structure et la composition chimique sont fonction de leur source. Il existe aussi des petites quantités d'eau, de cendres, d'hydrocarbures cycliques, des matériaux organiques et inorganiques présentées en tant que sources lignocellulosiques extractibles qui contiennent un grand nombre des deux constituants lipophiles et hydrophiles(Cagnon, Py, Guillot, Stoeckli et Chambat, 2009).

La composition chimique de certains matériaux lignocellulosiques semblables est présentée dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : La composition chimique de certains matériaux lignocellulosiques communs (A Abdolali, 2013).

Type	**Composant chimique (%)**				
	Cellulose	Lignine	Hémicellulose	Cendre	Silice
Paille de riz	25–35	10–15	20–30	15–20	9–15
Paille de blé	30–35	16–21	26–32	4.5–9	3–7
Paille d'orge	30–35	14–15	24–29	5–7	3–6
Sucre canne de bagasse	32–44	19–24	25–35	1.5–5	<4
Bambou	26–43	21–31	15–26	1.7–5	<1
Gazon	30–40	10–25	35–50	5–15	–
Épi de mais	35–45	5–15	35–45	1–2	<1
feuilles	15–25	5–10	70–80	<1 –	
Déchet de Cotton	80–95	–	5–20	<1	–
Bois dure	40–50	20–25	25–40	<1	–
Bois tendre	40–50	25–35	25–35	<1	–
Noyau d'olive	30–35	20–25	20–30	<1	5–9
Coquille et noyau de noix	25–35	30–40	25–30	–	–

II.2.3. Activation chimique du matériau lignocellulosique

Le type des groupes fonctionnels et des éléments chimiques dans les déchets lignocellulosiques et les sous-produits sont similaires, mais avec des quantités différentes. Ils jouent un rôle important dans la sorption des ions métalliques lourds (Asadi, Shariatmadari et Mirghaffari, 2008). En outre, afin d'améliorer et renforcer le potentiel de groupe fonctionnel et augmenter le nombre de sites actifs, certaines méthodes de prétraitement à l'aide de différents types d'agents modificateurs sont appliqués dans des protocoles connus (Wan Ngah et Hanafiah, 2008). Étant donné que les agents comprennent des acides organiques et minéraux (HCl, HNO_3, H_2SO_4, l'acide acétique, l'acide citrique et l'acide formique), des bases et des solutions basiques (NaOH, Na_2CO_3, Ca $(OH)_2$ et de $CaCl_2$), des agents oxydants (H_2O_2 et K_2MnO_4) et de nombreux autres minéraux et composés chimiques

organiques (le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, CH_3OH, le poly éthylène et d'épichlorhydrine).

II.2.4. Déchets lignocellulosiques et les sous-produits pour l'élimination des métaux lourds

Les déchets lignocellulosiques ont leur propres caractéristiques et une composition structurelle qui leur permettent d'adsorber des ions de métaux lourds sur des sites de liaison qui se trouvent sur la surface et cela par l'interaction avec les groupes fonctionnels chimiques. Sans entrer trop dans les détails, les capacités de biosorption maximales de différents types de biosorbants naturelles : déchets agro-industriels et sous-produits utilisés pour l'élimination des métaux lourds sont résumés dans le Tableau II.3 : La performance des différents types de déchets agro-industriels pour l'élimination d'ions métalliques lourds à partir de solutions aqueuses. Quelques-uns des résultats sont discutés ci-après.

En raison des différentes conditions de laboratoire (par exemple le pH, la température, la dose d'adsorbant, la taille des particules), il n'est pas facile de déterminer le biosorbant qui serait approprié pour un tel ion métallique. L'un des principaux facteurs qui décident si un déchet agro-industriels ou un sous-produit est pratique dans son usage, c'est la disponibilité. Plusieurs exemples sont à cités : la bagasse, un déchet des agro industries de sucre a été largement étudié en raison de son faible prix et de sa haute disponibilité dans le monde entier. Ce biosorbant a démontré un très fort potentiel dans l'absorption de métaux lourds pendant le traitement des eaux usées (Alomá, Martín-Lara, Rodríguez, Blázquez et Calero, 2012; Liu, Tokura, Haruki, Nishi et Sakairi, 2002). La capacité de biosorption de bagasse peut être notablement amélioré par l'introduction de groupement carboxylique, amine et d'autres groupes fonctionnels sur la surface (M. F. R. Pereira *et al.*, 2003) ou par élimination des composés organiques solubles et l'augmentation de l'efficacité d'absorption de métal (M. Á. Martín-Lara, Rico, Vicente, García et de Hoces, 2010).

Cependant, dans d'autres études, le prétraitement de la bagasse de canne de sucre à l'aide de NaOH et de HCl n'avait aucun effet significatif sur la capacité de biosorption de mercure (Khoramzadeh, Nasernejad et Halladj, 2013). Les autres matériaux agro-industriels typiques et abondamment disponibles sont les déchets de blé et d'orge cultivés dans le monde entier. La faisabilité de l'utilisation de ces types de déchets comme biosorbants à faible coût ont été étudiés par (Aydın *et al.*, 2008; Oguz et Ersoy, 2010). La paille d'orge estérifié a été thermo-modifié chimiquement avec de l'acide citrique pour adsorber de cuivre (Pehlivan, Altun et Parlayici, 2012). L'augmentation de la température a amélioré l'efficacité de la réaction, mais conduit à diminuer la teneur en carboxyle et augmenter la réticulation de la paille d'orge modifiée. L'augmentation de la concentration en acide citrique accroit le nombre des groupes carboxyle libres sur la matrice de la biomasse. Au contraire, certaines études ont suggéré que les acides utilisés comme agent de modification doivent être utilisés en des concentrations plus faibles pour prévenir l'altération de la structure de la cellulose et la toxicité élevée. En outre, (Miretzky et Cirelli, 2009) ont rapporté que les traitements alcalins en comparaison

avec les acides dans les mêmes conditions ont été plus efficaces lors de l'élimination d'ions métalliques par la résolution de la matrice de la paroi cellulaire. Par conséquent, les traitements alcalins pourraient se traduire par une meilleure diffusion à travers le mur et rend les groupes fonctionnels plus dense et plus stable thermodynamiquement. La sciure de bois a été également largement étudiée comme adsorbant alternatif et a montré de bonnes stabilités (Asadi *et al.*, 2008; Bulut et Tez, 2007). Il a été identifié que les groupements fonctionnels phénolique, hydroxylique et carboxyliques de la sciure de bois sont responsables de l'absorption des métaux lourds, comme les ions de métaux lourds peuvent s'accumuler dans la cloison secondaire du bois dans lequel la quantité de lignine est très faible. (Palumbo, Daughney, Slade et Glover, 2013) ont constaté que l'adsorption de métal sur un biosorbant est peut-être une liaison passive. Ils ont souligné l'effet du pH et de la matière organique naturelle sur l'élimination du Zn, l'absorption des métaux a été fortement manipulée par le pH que par la concentration de la matière organique naturelle. L'adsorption d'ions métalliques lourds a été influencée par la présence de d'autres ions et des matières organiques dans les eaux usées réelles par trois phénomènes, à savoir, la synergie, l'antagonisme et de la non-interaction. Cette étude a montré que le Cu était mieux absorbé à partir des eaux usées contenant plusieurs ions de métaux lourds que lorsqu'il il se trouve seul, tandis que l'adsorption de Cd a été inhibée par la présence de d'autres ions métalliques et l'élimination de Zn n'a pas été affectés. Comme prévu, certains ions de métaux ont une meilleure affinité vers les biosorbants lignocellulosiques que d'autres ions. (Bulut et Tez, 2007) ont trouvé que l'absorption du Ni, Cd et Pb biosorption sur la sciure de noyer était favorable à des températures plus élevées puisque les valeurs de ΔG sont devenus plus négatif et les valeurs positives de ΔH suggèrent que l'adsorption est de nature endothermique. Le caractère aléatoire à l'interface solide-solution augmente par l'accroissement de la température (ΔS positif), conduisant à la mise en valeur d'adsorption à des températures plus élevées. Ceci peut être lié à l'activation de surface d'adsorption et/ou l'élargissement de la taille des pores. Une tendance inverse a été obtenu pour la biosorption de Pb sur différents types de sciure de bois comme étant un processus exothermique (Prado *et al.*, 2010). (M. A. Martín-Lara, Blázquez, Ronda, Rodríguez et Calero, 2012) ont étudié les propriétés de biosorption et de résistance mécanique du noyau d'olive modifié par H_2SO_4 (1M) pour l'élimination du plomb dans une colonne à lit fixe. La colonne a été conservée plus de 14 cycles d'utilisation et le facteur de vie a révélé que le lit biosorbant serait épuisé après 71,3 cycles.

En outre, selon l'étude des travaux mentionnés ci-dessus, toutes les biosorptions ont été trouvés pour atteindre l'équilibre dans un temps de contact court et toutes les études cinétiques ont montré l'applicabilité de modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre pour le processus de biosorption des ions des métaux lourds sur biosorbants brutes et prétraités.

Tableau II.3 : La performance des différents types de déchets agro-industriels pour l'élimination d'ions métalliques lourds à partir de solutions aqueuses

Adsorbant	Agent de modification	Adsorbat	q_{max}(mg/g)	Mécanisme	Références
Bagasse d'agave	brute	Cd	13.27	L'échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez, Pavlick et Rangel-Mendez, 2013)
Bagasse d'agave	HCl	Cd	13.5	L'échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	HNO_3	Cd	12.5	L'échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	NaOH	Cd	18.32	L'échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Paille de riz	brute	Cd	13.89	L'échange d'ions, chélation	(Ding, Jing, Gong, Zhou et Yang, 2012)
zeste de pamplemousse	brute	Cd	42.09	L'échange d'ions	(Torab-Mostaedi, Asadollahzadeh, Hemmati et Khosravi, 2013)
Épi de mais	Acide citrique	Cd	49.2	L'échange d'ions	Leyva-Ramos et al. (2012)
Souche de blé	brute	Cd	11.6	Complexation	(Tan *et al.*, 2008)
Souche de blé	méthanol	Cd	0.35	Complexation	(Tan *et al.*, 2008)
Souche de blé	NaOH	Cd	21.84	Complexation	(Tan *et al.*, 2008)
Coquille de noix de coco a	brute	Cd	37.78	Colonne à lit fixé	(Sousa *et al.*, 2010)
Coquille de noix de coco b	brute	Cd	11.96	Colonne à lit fixé	(Sousa *et al.*, 2010)
Écorce de riz	brute	Cr	8.5	Complexation, Échange d'ion et précipitation a la surface	(Bansal, Singh et Garg, 2009)
Écorce de riz	formaldéhyde	Cr	10.4	Complexation, Échange d'ion et précipitation a la surface	(Bansal *et al.*, 2009)
Écorce de riz	Traitement alcalin	Cr	52.1	Échange d'ions	(Krishna et Govil, 2007)
Grignons d'olive	brute	Cr	13.95	Échange d'ions	(Krishna et Govil, 2007)
La peau d'orange	brute	Cu	50.94	Échange d'ions, Complexation	(Sha, Xueyi, Ningchuan et Qinghua, 2009)
La peau d'orange	$C_2H_4O_2S$	Cu	70.67	Échange d'ions, Complexation	(Sha *et al.*, 2009)
la coque de tournesol	brute	Cu	57.14		(Witek-Krowiak, 2012)
La paille d'orge	brute	Cu	4.64	Échange d'ions, chélation	(Pehlivan, Altun, et Parlayici 2012)
La paille d'orge	Acide acétique	Cu	31.71	Échange d'ions, chélation	(Pehlivan, Altun, et Parlayici 2012)
Gazon	brute	Cu	58.34		Hossain et al. (2012)
Coquille de noix de coco	brute	Cu	41.36		(Sousa *et al.*, 2010)
Peau de lentilles	brute	Cu	9.59		(Aydın *et al.*, 2008)
Enveloppe de riz	brute	Cu	2.95		(Aydın *et al.*, 2008)
Enveloppe de blé	brute	Cu	17.42		(Aydın *et al.*, 2008)
Paille de riz	HNO3–NaOH	Cu	8.13		(Rocha, Zaia, Alfaya et Alfaya, 2009)
noyau d'olive	brute	Cu	20.2		(Fiol *et al.*, 2006)
Coquille de noix de coco a	brute	Cu	41.36		(Sousa *et al.*, 2010)
Coquille de noix de coco b	brute	Cu	20.26		(Sousa *et al.*, 2010)
Bagasse d'agave	brute	Pb	35.6	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	HCl	Pb	54.29	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	HNO_3	Pb	42.31	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	NaOH	Pb	50.12	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Écorce de riz	traitement alcalin	Pb	58.1	Échange d'ions	(Krishna et Govil, 2007)
Épi de mais	brute	Pb	16.22		(Tan *et al.*, 2008)
Épi de mais	CH_3OH	Pb	43.4		(Tan *et al.*, 2008)
Épi de mais	NaOH	Pb	7.89		(Tan, Ahmad, et Hameed 2008)

Sciure	brute	Pb	15.9	Échange d'ions, complexation	(Bulut et Tez 2007)
Noyau d'olive	brute	Pb	92.6		(Fiol *et al.*, 2006)
Coquille de noix de coco a	brute	Pb	54.62		(Sousa *et al.*, 2010)
Coquille de noix de coco b	brute	Pb	17.9		(Sousa *et al.*, 2010)
Bagasse d'agave	brute		2.23		(Alomá *et al.*, 2012)
Sciure	brute	Ni	3.29	Échange d'ions, complexation	(Bulut et Tez 2007)
Épi de mais	Traitement alcalin	Ni	5.52	Échange d'ions	(Krishna et Govil, 2007)
Zeste de pamplemousse	brute	Ni	46.13	Échange d'ions	(Torab-Mostaedi *et al.*, 2013)
Noyau d'olive	brute	Ni	21.3		(Fiol *et al.*, 2006)
Coquille de noix de coco a	brute	Ni	16.34		(Sousa *et al.*, 2010)
Coquille de noix de coco b	brute	Ni	3.12		(Sousa *et al.*, 2010)
Bagasse d'agave	brute	Zn	7.84	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	HCl	Zn	14.43	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	HNO_3	Zn	12.4	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	NaOH	Zn	20.24	Échange d'ions, complexation	(Velazquez-Jimenez *et al.*, 2013)
Bagasse d'agave	EDTAD	Zn	45.45		(F. V. Pereira, Gurgel et Gil, 2010)
Sciure	EDTAD	Zn	80	Échange d'ions	(F. V. Pereira *et al.*, 2010)
Sciure	EDTAD	Zn	47.39		(F. V. Pereira *et al.*, 2010)
Paille de riz	HNO_3–NaOH	Zn	8.63		(Rocha *et al.*, 2009)
Écorce de riz	traitement alcalin	Zn	8.14	Échange d'ions	(Krishna et Govil, 2007)
Coquille de noix de coco a		Zn	17.08		(Sousa *et al.*, 2010)
Coquille de noix de coco b		Zn	7.32		(Sousa *et al.*, 2010)
Paille de riz	brute	Hg	22.06		(Rocha *et al.*, 2009)
Écorce de riz	brute	Hg	36.1		(Krishna et Govil, 2007)
Bagasse de sucre de canne	brute	Hg	35.71		(Khoramzadeh *et al.*, 2013)

II.3. Utilisation de la chitine et du chitosane comme adsorbants

Le polymère brut de chitine est extrait commercialement de crustacés marins parce qu'une grande quantité de déchets est disponible en tant que sous-produit de la transformation alimentaire (Kurbus, Slokar, Le Marechal et Vončina, 2003). La chitine est le principal composant de l'exosquelette, les tendons et les garnitures des arthropodes. Le chitosane, un dérivé de la chitine, est devenue l'objet d'un intérêt considérable dans différents domaines (Babel et Kurniawan, 2003; Bailey *et al.*, 1999; Desbrieres, 2002; Khor et Lim, 2003; Ravi Kumar, 2000; Shahidi, Arachchi et Jeon, 1999; Synowiecki et Al-Khateeb, 2003; Varma *et al.*, 2004) tels que la médecine, la biologie, la pharmacie, l'alimentation et la biotechnologie. Les propriétés et applications de la chitine et de la chitosane ont été étudiées par Synowiecki et Al-Khateeb (Synowiecki et Al-Khateeb, 2003)et Ravi Kumar (Ravi Kumar, 2000).

II.3.1. Caractérisation de la chitine et du chitosane

La chitine extraite des déchets des crustacés est le deuxième biopolymère dans la nature, après la cellulose, en termes d'abondance, A côté de son dérivé le chitosane elle est l'amino polysaccharide le plus abondant. Puisque de tels déchets (crevettes, homards, coquilles de crabe) sont disponibles en abondance, le chitosane peut être produit maintenant dans le commerce à faible coût. La chitine, comme la cellulose, est biologiquement inerte, sans danger pour les humains et l'environnement naturel. Elle possède plusieurs autres avantages et caractéristiques qui la rendent un excellent matériau à usage industriel (J. Chen, Jo et Park, 1995). La chitine contient 2-amino-2-déoxy-β-D-glucopyranose liés en β (1-4). Elle peut être considérée comme la cellulose par un groupe hydroxyle remplacé par un groupe acétyle amine à la position C-2.

Le chitosane est le dérivé N-désacétylé de la chitine avec un degré de desacétylation variable (Ravi Kumar, 2000). Le chitosane disponible dans le commerce est normalement un polymère avec moins de 20% à 25% de contenu acétyle. Le chitosane et la chitine sont d'un intérêt commercial en raison de leur haut pourcentage d'azote par rapport à la cellulose synthétiquement substituée (Figure II.1). Le chitosane est soluble dans les solutions acides et est chimiquement plus polyvalent que la chitine ou la cellulose. Le chitosane a trois types de groupes fonctionnels réactifs, un groupe amine, ainsi que les deux groupes hydroxyle primaires et secondaires en positions C-2, C-3 et C-6 respectivement. Son avantage par rapport aux autres polysaccharides est que sa structure chimique permet des modifications spécifiques en particulier le groupe -NH2 en position C-2.

La chitine et le chitosane présentent des caractéristiques spéciales telles que l'hydrophilie, la biocompatibilité, la biodégradabilité, la non toxicité, les propriétés d'adsorption, la capacité de formation de film, la bio-adhésivité, poly-fonctionnalité etc. (Muzzarelli, 1973) Le chitosane peut être utilisée comme adsorbant pour éliminer les métaux lourds en raison de la présence de groupes amines (-NH2) et hydroxyles (-OH), qui peuvent servir de sites actifs (Chiou, Ho et Li, 2004). Cependant, le chitosane est très sensible au pH et a d'autres facteurs similaires comme : l'origine et la nature du chitosane, les conditions d'activation du polymère brut, les modifications chimiques et l'influence des variables de processus (température, temps de contact, concentration initiale, dosage de polymère, etc.).

II.3.2. Modification chimique du chitosane et réactions de substitution

Les propriétés du chitosane, telles que la solubilité dans des milieux aqueux neutres ou basiques et les caractéristiques mécaniques, peuvent être améliorées par modification du chitosane. Le -NH2 en position C-2 permet des réactions de substitution directe et une modification chimique en solution aqueuse dans des conditions douces (Rinaudo, 2006). La réticulation du chitosane avec le glutaraldéhyde (GLU) est un procédé largement utilisé pour la modification de la surface. Cette modification augmente la stabilité du chitosane dans des solutions acides et améliore ses propriétés mécaniques (Vieira et Beppu, 2006). Elle augmente également sa résistance à la dégradation biochimique et microbienne. En outre, le greffage

chimique de nouveaux sites fonctionnels améliore la sélectivité d'extraction ainsi que les capacités maximales d'adsorption et diminue la sensibilité au pH (E. Guibal, Vincent et Mendoza, 2000).

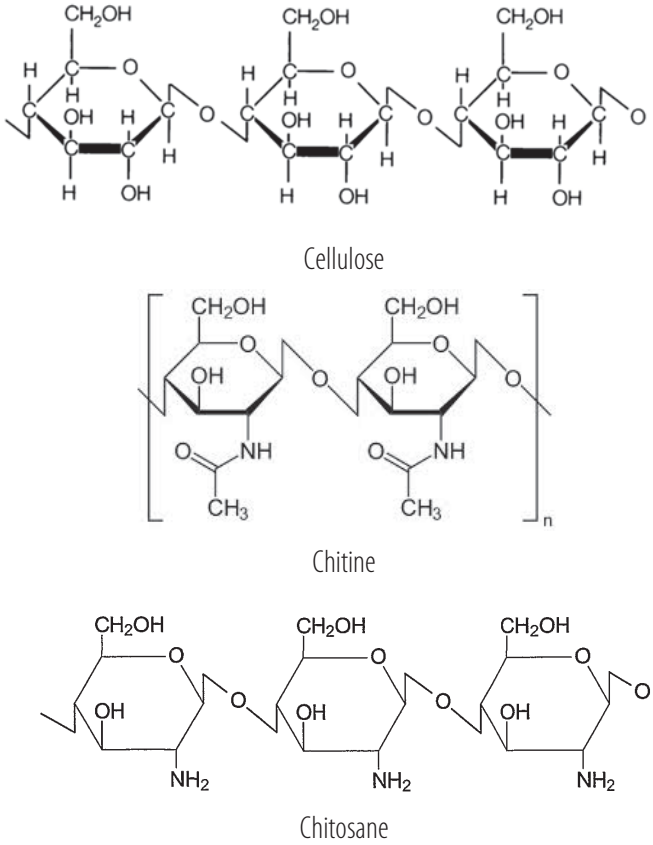


Figure II.1 : Structure chimique de la cellulose, la chitine et le chitosane(Ravi Kumar, 2000)

II.3.3. Différents conditions structurales de chitosane

II.3.3.1. Les Flocons

La plupart des études sur le chitosane ont été réalisées sur les flocons de chitosane, car ils sont plus faciles à gérer que les matériaux gélifiés(Gentili, Cubitto, Ferrero et Rodriguéz, 2006).

II.3.3.2. Les billes de gel

Le billes de gel ont été largement utilisé pour la préparation de particules de catalyseur (Kramareva, Finashina, Kucherov et Kustov, 2003; Kucherov, Kramareva, Finashina, Koklin et Kustov, 2003). La préparation des billes de gel de chitosane peut être actionnée indépendamment pour la préparation du catalyseur. Le polymère est dissous dans de l'acide acétique et la solution visqueuse de chitosane est pompée à travers une buse fine dans un bain de coagulation alcalin (Dambies, Vincent, Domard et Guibal, 2001; Shu et Zhu, 2000).

II.3.3.3. Les fibres et les fibres creuses

Pour la préparation des fibres et des fibres creuses, une procédure en deux étapes est utilisée (a) dissolution du polymère dans une solution d'acide acétique suivie par (b) extrusion de la solution visqueuse à travers une buse fine et la coagulation de la solution se fait soit par neutralisation appropriée ou avec un agent de coagulation (Urbanczyk et Lipp-Symonowicz, 1994).

II.3.3.4. Les Membranes

Le chitosane peut aussi être préparé comme membranes. Les limites de la membrane de chitosane peuvent être surmontées avec un des supports inorganiques (Krajewska et Olech, 1996).

II.3.3.5. Les Supports immobilisés inorganiques pour le chitosane

Dans de nombreuses applications, les propriétés de diffusion médiocres ou les faibles propriétés mécaniques (en particulier pour les membranes minces) nécessitent que le chitosane soit déposé en couches minces sur la surface de matériaux poreux pour améliorer la surface spécifique et les propriétés mécaniques et d'optimiser l'efficacité et l'accessibilité des groupes amine internes du chitosane. Les billes de silice, les billes de verre (Liu *et al.*, 2002) et la perlite (Hasan *et al.*, 2003) sont quelques supports immobilisés utilisés pour le chitosane.

II.3.4. Chitosane pour l'élimination des métaux lourds

Comparé à des adsorbants potentiels de métaux lourds, et d'après le Tableau II.4, le chitosane a suscité une très grande attention (tableau II.4).

Le principal avantage de chitosane reste néanmoins sa capacité de liaison élevée - mais même ce point a été un sujet de débat. En effet, malgré que plusieurs études rapportent la bonne rétention de cations métalliques bivalents par le chitosane (Bal *et al.*, 2006; Juang et Chiou, 2001; Llorens, Pujolà et Sabaté, 2004; Miretzky et Cirelli, 2009; Verbych, Bryk et Zaichenko, 2006), la constante de liaison du chitosane avec des cations métalliques reste faible. Nous pouvons rappeler que son affinité pour les cations métalliques est variable et particulièrement dépendante du pH. Juang et Chiou (en 2000) ont démontré la sélectivité de chitosane pour l'ion Cu^{2+} dans un mélange de Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+}(Juang et Chiou, 2000). La rétention des métaux est considérée à environ 50-75% en milieu légèrement acide (pH 3-6) et atteint 100% pour les valeurs de pH plus de 8 (Juang et Shiau, 2000). Ces auteurs ont également rapporté la capacité de chitosane pour séparer les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par rapport au PEI. Dans un autre article, les mêmes auteurs Juang et Chiou ont montré que le chitosane est beaucoup plus efficace que le PEI à extraire et à concentrer les ions Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^{-}, NO_3^{2-} et SO_4^{2-} (Juang et Chiou, 2001). (Juang et Shiau, 2000), (Llorens *et al.*, 2004) et (Kuncoro, Roussy et Guibal, 2005) ont démontré que l'efficacité varie en fonction de la concentration en chitosane (il existe également des rapports contradictoires sur ce point) et le pH du milieu. (Kuncoro *et al.*, 2005) ont indiqué que le rendement du procédé dépend principalement du pH de la solution. Ils ont montré que la récupération du mercure augmente avec le pH et se stabilise à

environ pH 5.5. L'absorption du mercure s'est également avérée augmenter avec l'excès de polymère avant d'atteindre un plateau a un rapport molaire de 5/7 (amine / mercure). Les problèmes d'encrassement se produisent également dans des conditions qui favorisent l'agrégation (Juang et Chiou, 2001) ou lorsque le polymère commence à se dégrader en milieu basique (Juang et Shiau, 2000).

Tableau II.4 : Capacités maximales d'adsorption (mg / g) de certains polluants sur les matériaux à base de polysaccharides et autres adsorbants de faible cout

Polluant	Adsorbant	q_m	Référence
Cuivre	Composite Alumina/chitosane	200	(Steenkamp, Keizer, Neomagus et Krieg, 2002)
	Chitosane reticulé (TPP)	200	(Cao, Ge et Lai, 2001)
	Chitosane reticulé (GLU)	164	(S.-T. Lee, Mi, Shen et Shyu, 2001)
	Gel d'amidon réticulé	135	(L.-M. Zhang et Chen, 2002)
	Chitosane	80.71	(Wan Ngah, Endud, et Mayanar 2002)
	Chitosane reticulé (GLU)	59.67	(Wan Ngah, Endud, et Mayanar 2002)
	Chitosane reticulé (EPI)	62.47	(Wan Ngah, Endud, et Mayanar 2002)
	Chitosane reticulé (EGDE)	45.94	(Wan Ngah, Endud, et Mayanar 2002)
	résines synthétiques	78.8	(Atia *et al.*, 2003)
	Sous-produit de la fabrication de l'acier	40	(López *et al.*, 2003)
	Granulés du charbon actif	38	(Monser et Adhoum, 2002)
	Charbon actif	21.5	(Rivera-Utrilla *et al.*, 2003)
	Waste slurry	20.97	(S. M. Lee et Davis, 2001)
	Tourbe	19.56	(J. Chen *et al.*, 1995)
	Sciure de bois	13.8	(Ajmal, Hussain Khan, Ahmad et Ahmad, 1998)
	Argiles	9.58	(Abollino *et al.*, 2003)
	Zéolites	5.1	(Ouki et Kavannagh, 1997)
	Scolécite	4.2	(Bosso et Enzweiler, 2002)
	Cendres volantes	1.39	(Panday, Prasad et Singh, 1985)
	Cendres volantes de wollastonite	1.18	(Panday, Prasad et Singh, 1984)
Cadmium	Chitosane reticulé (GLU)	150	(Dzul Erosa, Saucedo Medina, Navarro Mendoza, Avila Rodriguez et Guibal, 2001)
	Zéolite	84.3	(Leppert, 1990)
	Mousse	46.5	(Low et Lee, 1991)
	Biomasse morte	28	(Matis et Zouboulis, 1994)
	Bentonite	16.5	(Pradas, Sánchez, Cruz, Viciana et Pérez, 1994)
	Tourbe	5.8	(McLellan et Rock, 1988)
	Argiles	5.2	(Abollino *et al.*, 2003)
	Charbon actif	5.1	(Rivera-Utrilla *et al.*, 2003)
	Cendres volantes de bagasse	1.2	(Gupta *et al.*, 2003)
	Scolécite	0.18	(Bosso et Enzweiler, 2002)
Arsenic(III)	Billes de gel de chitosane	70	(Dambies, Vincent et Guibal, 2002)
Arsenic(V)	Billes de gel de chitosane	230	(Dambies *et al.*, 2002)
	Biomasse fongique	56.07	(Loukidou *et al.*, 2003)
Molybdate	Chitosane reticulé (GLU)	700	(E. Guibal *et al.*, 2000)
Plomb(II)	Gel d'amidon réticulé	433	(L.-M. Zhang et Chen, 2002)
	Resine synthétique	36.3	(Atia *et al.*, 2003)

Les études de (Verbych *et al.*, 2006) indiquent que des complexes chitosane / métal sont très stables et peuvent facilement former des dépôts à la surface des membranes et dans les pores. En outre, il n'est pas nécessaire d'utiliser des concentrations élevées de polymère. Les auteurs démontrent la capacité d'échange de chitosane dans un milieu neutre. Des résultats similaires ont été publiés plutôt pour le Cd^{2+} (Llorens *et al.*, 2004). Pour les anions métalliques (par exemple de vanadate ou molybdate), l'absorption est plus élevée, atteignant 7-8 mmol/g (Eric Guibal, 2004). Ces différences dans la capacité absorption suggèrent que dans des mélanges

complexes des ions seront conservées de manière préférentielle. Le processus sera dépendant du pH mais en général ne dépendra pas de la force ionique de la solution.

Des cations monovalents, en particulier des ions de métaux alcalins, présentent généralement une faible affinité pour le chitosane. Les ions trivalents sont particulièrement bien éliminés car ils s'hydrolysent généralement à pH acide. Ils ont aussi une plus grande affinité pour les polymères riches en oxygène (tels que la pectine) qui sont de meilleurs agents chélatants (Aroua, Zuki et Sulaiman, 2007). L'absorption de l'or III par des biopolymères bon marché tels que le chitosane et la séricine a été étudiée (X.-H. Chen, Gosset et Thévenot, 1990)

II.4. Modélisation de l'adsorption par les techniques d'intelligence artificielle

Aujourd'hui, l'étude de la cinétique l'adsorption et de l'optimisation des paramètres contrôlant ce processus, attire toujours beaucoup d'intérêt en raison de sa signification particulière dans l'évaluation de l'adsorbant et de son application. Des modèles plus délibérées mais compliqués seront proposés sur la base du mécanisme d'adsorption et de l'analyse de diffusion. Ces nouveaux modèles sont censés décrire la performance d'un adsorbant donné avec plus de précision, et d'aider à mieux comprendre le mécanisme d'adsorption.

II.4.1. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

Le réseau neuronal artificiel (ANN) est un modèle très simplifié de la structure d'un réseau biologique (Mandal, Mahapatra, Sahu et Patel, 2015). L'élément de traitement de base d'un ANN est un neurone artificiel (ou simplement un neurone). Un neurone biologique reçoit des entrées provenant d'autres sources, les combine, effectue généralement une opération non linéaire sur le résultat, puis émet le résultat final (Bouhedda, 2011). Le principal avantage de l'ANN, c'est qu'il n'a pas besoin d'un modèle mathématique puisque l'ANN apprend à partir d'exemples et reconnaît des modèles dans une série de données d'entrée et de sortie sans aucune hypothèse préalable sur leur nature et leur interrelations (Mandal *et al.*, 2015). L'ANN est une bonne alternative à la modélisation empirique conventionnelle basée sur des régressions polynomiales et linéaires (Bouhedda, 2011).

Dans la littérature, il existe peu d'études relatives à des problèmes d'adsorption de métaux lourds sur la base d'ANN. Certains auteurs / chercheurs ont essayé de trouver les meilleures données du système binaire d'équilibre ajusté par rapport aux modèles d'isothermes d'adsorption conventionnels. Yetilmezsoy et Demirel ont étudié l'approche ANN pour la modélisation de l'adsorption de Pb (II) par les coquilles de pistaches d'Antep (produites en Turquie) à partir d'une solution aqueuse (Yetilmezsoy et Demirel, 2008). Les effets de divers paramètres de fonctionnement tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale des ions Pb (II), le pH initial, la température de milieu, et le temps de contact sur Pb (II) sur la capacité d'adsorption ont été étudiés en exploitant l'algorithme d'apprentissage de rétro-propagation (BP de l'anglais back propagation). En outre, différents algorithmes de formation BP ont été testés en fonction de leurs performances. Fagundes-Klen et al. ont étudié l'équilibre de biosorption du mélange binaire d'ions de cadmium et de zinc par les espèces de Filipendula

sargasses (Fagundes-Klen, Ferri, Martins, Tavares et Silva, 2007), Les concentrations de la phase liquide à l'équilibre ont été utilisées en tant que variables d'entrée, tandis que les concentrations à l'équilibre de biosorbant ont été utilisés comme variables de sortie. Aber et al. ont étudié l'élimination de Cr(VI) à partir de solutions polluées par électrocoagulation et ils ont utilisé un réseau de neurones artificiels pour la modélisation (Aber, Amani-Ghadim et Mirzajani, 2009). Prakash a proposé un réseau neuronal récurrent pour prédire le degré d'adsorption des ions de cuivre avec de la sciure à partir de solutions aqueuses de cuivre en tenant compte de l'effet de la concentration initiale en cuivre, le pH et la température et la taille des particules de l'adsorbant. Un réseau de rétro-propagation récurrent simple avec trois couches cachées consistant en 50, 40 et 27 neurones dans chacune des couches a été proposé. L'erreur quadratique moyenne calculée est égale à 0,00214, qui représente ± 1% en marge d'erreur (Prakash, Manikandan, Govindarajan et Vijayagopal, 2008). Le potentiel d'adsorption des coquilles de tournesol pour éliminer les ions de Cu^{2+} à partir de solution aqueuse basée sur colonne d'adsorption à lit fixe et en utilisant un ANN pour la modélisation a été étudiée (Oguz et Ersoy, 2010). Le modèle ANN a donné un coefficient de détermination de 0,986 et une erreur quadratique moyenne de 0,018. (Turan, Mesci et Ozgonenel, 2011) ont appliqué un réseau de neurones artificiels pour la prédiction du pourcentage d'efficacité d'adsorption pour l'élimination de Cu(II) du lixiviat industrielle par la pierre ponce. L'effet des paramètres de fonctionnement tels que le pH initial, la dose d'adsorbant, la température et le temps de contact est étudiée pour optimiser les conditions pour l'élimination maximale des ions Cu(II). Le modèle est développé en utilisant un réseau à rétro-propagation à trois couches d'avance à 4, 8 et 4 neurones de premier, deuxième et troisième couches, respectivement. (Oguz et Ersoy, 2010) ont utilisé un modèle neuronal pour prédire le potentiel des coquilles de tournesol pour enlever les ions Cu^{2+} d'une solution aqueuse en utilisant une colonne d'adsorption à lit fixe. Ils ont étudié les effets des entrées suivantes : la concentration de Cu^{2+} (20-60 mg / L), le débit d'alimentation (9-21 ml / min) et la hauteur du lit (5-15 cm), le pH de la solution initiale (3 à 5,6) et la taille des particules (de 0,25 à 0,5, de 0,5 à 1 et 1-2 mm) sur les caractéristiques de rupture du système d'adsorption. (Bingöl, Hercan, Elevli et Kılıç, 2012) ont utilisé la méthode des surfaces de réponses (RSM) et le réseau de neurone artificiel (ANN) pour développer une approche pour l'évaluation des processus de biosorption de métaux lourds. Un processus de sorption de lot a été effectué à l'aide de graines de nigelle de sativa (noir de cumin), un nouveau et naturel adsorbant, pour éliminer les ions de plomb à partir de solutions aqueuses. Les effets des variables de processus qui sont le pH, la masse de biosorbant, et la température, sur le taux de sorption de plomb ont été étudiés et la même conception a également été utilisée pour obtenir un ensemble d'apprentissage pour un ANN. Les résultats ont été comparés pour leurs capacités de prévision en termes de coefficient de corrélation R^2 et l'erreur moyenne quadratique RMSE en se basant sur les données de validation. (Asl, Ahmadi, Ghiasvand, Tardast et Katal, 2013) ont appliqué un réseau de neurones artificiels pour la prédiction du pourcentage de l'efficacité d'adsorption pour l'élimination des ions Cr(VI) à partir d'une solution aqueuse par la zéolite (ZFA) préparé à partir de cendres volantes brutes. Ils ont étudié les paramètres opérationnels tels que le pH

initial, la dose d'adsorbant, le temps de contact et la température pour optimiser les conditions optimales pour l'élimination des ions Cr(VI). Les réseaux neuronaux artificiels efficaces dans la modélisation et la simulation des relations multivariables hautement nonlinéaire. La comparaison des rendements d'élimination de Cr(VI) trouvés en utilisant le modèle d'ANN et les résultats expérimentaux ont montré que le modèle neuronal peut estimer le comportement du processus d'adsorption de Cr(VI) dans des conditions différentes.

II.4.2. Modélisation par algorithmes génétiques

L'algorithme génétique (GA) est une méthode de recherche générale stochastique qui procède de manière itérative en générant de nouvelles populations d'individus à partir des anciens. L'AG utilise des opérateurs stochastiques tels que la sélection, le croisement et la mutation sur une population initialement choisie aléatoirement afin de calculer une nouvelle population(Mitchell, 1998).

(Yasin, Ahmad, Ghaffari-Moghaddam et Khajeh, 2014) ont utilisé un réseau de neurones artificiels (ANN) et algorithme génétique (GA) comme outils de simulation et d'optimisation de l'élimination des ions des plomb en solutions aqueuses en utilisant les doubles couches d'hydroxydes tartrate-Mg-Al intercalé comme adsorbant. Un modèle ANN multicouche entrainé par un algorithme Levenberg-Marquardt (LM) a été utilisé pour développer un modèle prédictif. Les variables d'entrée du modèle sont le temps, le pH de la solution, le dosage de l'adsorbant et la concentration des ions de plomb, tandis que le pourcentage de l'élimination des ions de plomb est la variable de sortie. Hlihor et al. en 2015 ont appliqué les machines à vecteurs de support (SVM), combinés avec des algorithmes génétiques (GA) pour la modélisation de l'efficacité du procédé de biosorption des ions de Cd (II) en mode batch, en utilisant la biomasse vivante et morte de Trichoderma viride (Hlihor *et al.*, 2015). Le modèle a été associé à un instrument GA pour la résolution de la procédure d'optimisation, consistant à déterminer les conditions de travail optimales qui conduisent à une efficacité maximale. En outre, l'algorithme génétique a été mis en œuvre avec des paramètres adaptatifs (algorithme génétique adaptative ; AGA), qui sont : l'adaptative croisé et le taux de mutation, résultant en une amélioration de ses performances. La prédiction de l'effet des paramètres opérationnels du pH, le dosage de la biomasse, la concentration initiale de la solution de métal, temps de contact et la température a été aussi établie par le modèle développé. Les résultats précis de la modélisation et l'optimisation ont prouvé la fiabilité et l'efficacité de la procédure SVM-AGA. En outre le modèle SVM a été combinée avec l'algorithme d'abeille superposée pour élucider et réaliser l'optimisation de l'impact de plusieurs paramètres, comme la concentration en ions, pH, temps de contact, la posologie d'adsorbant, et la température dans une étude récente menée par (Mehrorangm Ghaedi *et al.*, 2015).

II.4.3. Modélisation par des systèmes neuroflous

Un système adaptatif d'interférence neurofloue (ANFIS) et un système flou appris par ANN a base radiale sont utilisés pour la prédiction de la solubilité des gaz dans le polystyrène (Khajeh

et Modarress, 2010). (Wan *et al.*, 2011) ont utilisé l'ANFIS pour la prédiction de la qualité des effluents dans le traitement des eaux usées de l'usine de papier. Récemment, (M. Ghaedi et Hosseini Nia, 2014) ont rapporté l'utilisation d'un ANFIS pour la modélisation de l'adsorption de 1, 3, 4-thiadiazole-2, 5-dithiol sur un composite de nanoparticules d'or-charbon actif. La dernière étude trouvée dans la littérature est celle menée par (Mandal *et al.*, 2015), où un système d'interférence neurofloue est utilisé comme un modèle de prédiction de l'élimination de As(III) et Cr(VI) à partir de l'eau en utilisant un matériau hybride ZEDA. Le modèle prédit les données expérimentales d'adsorption en batch et en colonne avec succès avec des coefficients de corrélation souhaités et une erreur absolue moyenne. Nous notons que le Journal of Water Process Engineering a reçu cette étude le 30 Juin 2014 alors qu'une partie de notre étude similaire a été envoyée au "Desalination and Water Treatment Journal" le 14 Février 2014 qui est maintenant publiée(Rebouh, Bouhedda et Hanini, 2015).

II.5. Conclusion

Les biosorbants sont devenus le centre d'attention dans plusieurs études consacrées à l'élimination des ions de métaux lourds, dont le pouvoir d'adsorption de plusieurs adsorbants non conventionnels, à faible cout et faciles à obtenir a été testé. Cependant, le système de biosorption est de nature non linéaire, et le modèle mathématique du procédé d'adsorption ne peut pas être déterminée avec une méthode d'analyse, la seule façon de le modéliser, est de représenter la fonction de modèle avec une fonction connue, qui utilise la relation entre l'entrée et la sortie du processus. Pour ces raisons la des modèles intelligents comme les réseaux neuronaux artificiels, la méthodologie de surface de réponse, l'algorithme génétique et les machines a vecteur de support ont prouvé d'être l'une des meilleures solutions pour les études d'élimination des métaux lourds.

Chapitre III

Généralités sur les techniques de modélisation par intelligence artificielle

III.1. Introduction

L'usage de l'expression "Intelligence Artificielle" (IM) s'est largement répandu dans le public, au fur et à mesure des progrès de la technologie informatique et de sa propagation dans les activités humaines. L'IA fait maintenant partie de notre culture comme en témoigne l'existence de nombreux articles et livres s'y rapportant plus ou moins directement.

Les techniques de l'intelligence artificielle sont des méthodes numériques qui exploitent la connaissance. Les principales techniques de l'IA sont la représentation de la connaissance, la recherche d'une solution ou le raisonnement et l'apprentissage (ou entrainement) (Chaphalkar et Sandbhor, 2013).

Les recherches en IA tendent à rendre la machine capable d'acquérir de l'information, de raisonner sur une situation statique ou dynamique, de résoudre des problèmes combinatoires, de faire un diagnostic, de proposer une décision, un plan d'action, d'expliquer et de communiquer les conclusions qu'elle obtient, de comprendre un texte ou un dialogue en langage naturel, de résumer, d'apprendre ou de découvrir. Pour ce faire, la machine doit être munie de méthodes génériques susceptibles de s'adapter à de larges classes de situations (Russel et Norvig, 2010).

L'ambition de ce chapitre est d'apporter une image relativement structurée des préoccupations de la recherche en intelligence artificielle aujourd'hui, au travers de la présentation de ses principales techniques notamment celles appliquées dans le domaine de la modélisation du phénomène d'adsorption.

III.2. Réseaux de neurones artificiels

Un premier modèle neuronal fut élaboré en 1943 par Mc Culloch & Pitts (Freeman, 1991), se basant sur une analogie quasi directe avec le neurone biologique. Ils ont décrit le neurone formel en adoptant les critères suivants :

1- Le neurone reçoit des signaux (qui peuvent être des potentiels) émis par d'autres neurones dont les sorties sont connectées à ses entrées.

2- Le neurone calcule la somme de ces signaux, pondérés par des coefficients appelés poids synaptiques (w_{ij})

3- Si cette somme dépasse un certain seuil, le neurone s'active et transmet un signal ; sinon il ne transmet rien, on dit alors que le neurone a une activité tout ou rien.

III.2.1.Modèle général du neurone

Le neurone de Mc Culloch & Pitts a un comportement statique. De ce fait les réseaux bâtis sur ce modèle ne peuvent satisfaire les applications aux systèmes dynamiques. Le modèle général du neurone devrait être dynamique (Figure III.1). Il est caractérisé par :

1- Un sommateur pondéré.

2- Un système dynamique SISO.

3- Une fonction d'activation généralement nonlinéaire.

Explicitement, on définit les éléments ci-dessus de la manière suivante :

III.2.1.1. Sommateur pondéré

C'est un élément réalisant la somme pondérée (par des gains ou poids) des entrées du neurone. Il est régit par la relation (III.1):

$$v_i(t) = \sum_{j=1}^{N} a_{ij} y_j(t) + \sum_{k=1}^{M} b_{ik} u_k(t) + w_i \qquad \text{(III.1)}$$

où

i: indice du neurone en question,

$v_i(t)$: sortie du sommateur pondéré du neurone i à l'instant t,

$y_j(t)$, $j = 1..N$: sorties des N neurones connectées au neurone i (un neurone peut avoir un retour sur lui même),

a_{ij}: poids synaptique reliant le neurone j au neurone i,

$u_k(t)$, $k = 1..M$: entrées du réseau,

b_{ik}: poids synaptique reliant l'entrée k au neurone i,

w_i: poids du terme de biais (son entrée est toujours égale à 1). Ce terme est ajouté pour des raisons de convergence des algorithmes d'apprentissage (Freeman, 1991).

III.2.1.2. Dynamique du neurone

Cette fonction permet de donner la dynamique voulue au réseau récurrent. Elle est généralement linéaire, et si on admet la notation suivante : $H(s)=X_i(s)/V_i(s)$ tels que : $X_i(s) = L[x_i(t)]$, avec $x_i(t)$ *la* sortie du sommateur pondéré du neurone i à l'instant t et $V_i(s) = L[v_i(t)]$, avec $v_i(t)$ *la* sortie du système dynamique du neurone i à l'instant t.

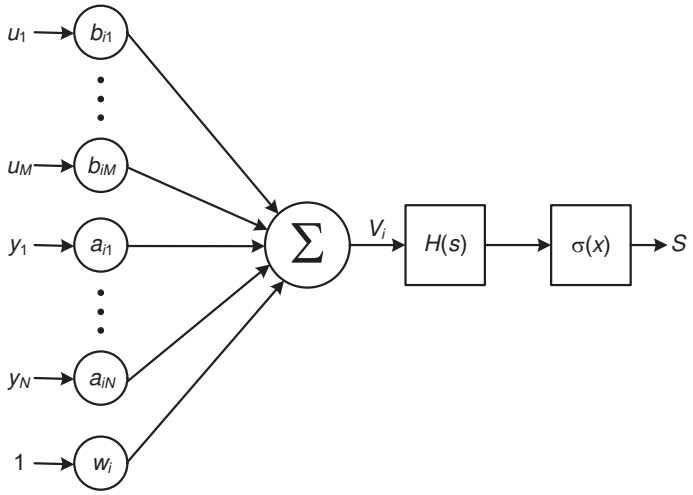


Figure III.1: Modèle du neurone formel

Alors cinq choix de *H(s)* existent (Narendra et Parthasarathy, 1990):

1) $H(s) = 1$

2) $H(s) = \dfrac{1}{s}$

3) $H(s) = \dfrac{1}{1+Ts}$

4) $H(s) = e^{-sT}$

Les trois premiers choix sont des cas particuliers de :

5) $H(s) = \dfrac{1}{\alpha_0 + \alpha_1 s}$

III.2.1.3. La fonction d'activation

Il existe plusieurs types de fonctions d'activation selon l'application à laquelle est dédié le réseau et aussi les contraintes relatives aux algorithmes d'apprentissage (toutefois c'est généralement une fonction monotone croissante et bornée).

Remarquons que même en biologie ces fonctions changent d'un niveau à un autre, on peut citer comme exemple la fonction d'activation du système oculaire donnée par la fonction ci-dessous donnée par l'équation (III.2) qui est différente de celle des neurones du champ de vision qui, elle, est Gaussienne (Freeman, 1991).

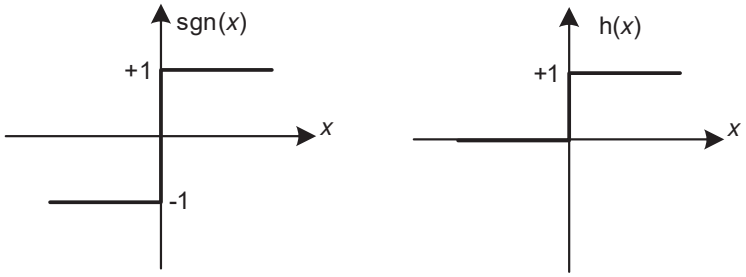
$$\sigma(x) = \frac{1}{1+e^{-\alpha x}} \qquad \text{(III.2)}$$

En effet, le choix d'une fonction d'activation linéaire facilite l'apprentissage mais diminue la robustesse, alors que l'utilisation d'une fonction d'activation nonlinéaire augmente la robustesse et l'aptitude du réseau à apprendre des fonctions plus ou moins complexes; en contrepartie on perd en rapidité d'apprentissage en favorisant l'instabilité du réseau (Bart, 1994).

À titre d'exemples non exhaustifs on peut citer quelques types de fonctions d'activations (Freeman, 1991).

III.2.1.3.1. Une fonction binaire à seuil

On s'arrange pour que sa forme soit telle qu'on puisse utiliser la fonction Heaviside ou la fonction signe (Figure III.2).



(a) (b)

Figure III.2: Fonction signe (a) et fonction Heaviside (b)

III.2.1.3.2. Une fonction linéaire à seuil

La fonction linéaire à seuil est donnée par l'équation (III.3) ci-après et représentée par la figure III.3.

$$f_s(x) = \begin{cases} x \text{ si } x \in]u\,,\ v[\\ u \text{ si } x \geq u \\ v \text{ si } x \leq v \end{cases} \qquad \text{(III.3)}$$

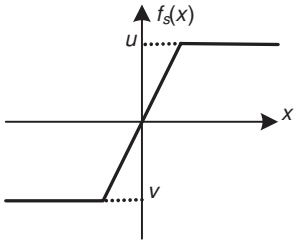


Figure III.3: Fonction linéaire à seuil

III.2.1.3.3. Une fonction sigmoïde

La fonction donnée ci-après représente une fonction sigmoïde et son graphe est donné par la figure III.4 ou toute autre fonction généralement choisie croissante et bornée. Elle est bornée à cause de la nature tout ou rien du neurone. En pratique la fonction sigmoïde est la plus utilisée car elle a des caractéristiques qui sont proches de la fonction signe (proche de la fonction d'activation du neurone humain), en plus de ses caractéristiques mathématiques ; elle est dérivable, ce qui nous permet d'utiliser certains algorithmes d'apprentissage.

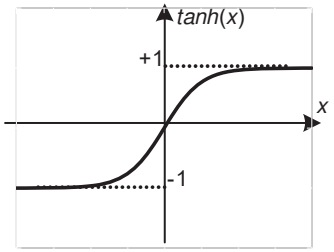


Figure III.4: Fonction sigmoïde

III.2.2.Structures des réseaux de neurones artificiels multicouches

Les réseaux de neurones artificiels multicouches sont constitués à partir de plusieurs neurones en les connectant entre eux d'une certaine manière. Ces réseaux disposent de deux couches principales une d'entrée et une autre de sortie reliées par le biais de couches de connexions modifiables dites cachées. Les neurones d'une même couche ne sont pas connectés entre eux. Chaque neurone de la couche (i) reçoit des informations de la couche (i-1) et est connecté à tous les neurones de la couche (i+1) (Figure III.5).

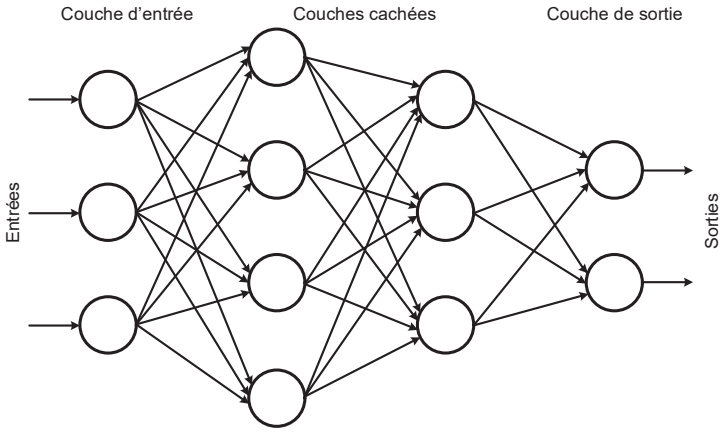


Figure III.5: Réseau multicouche (deux couche cachées)

III.2.3.Apprentissage des ANNs

Les ANNs apparaissent généralement dans la littérature décrivant la construction d'un système non linéaire complexe (Darsey, 2006). À cet effet, l'architecture des ANNs à rétropropagation est le plus souvent utilisé est le réseau avec une ou plusieurs couches cachées en utilisant l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt. Certaines relations de base associées sont données ci-après mais des informations plus détaillées sur l'ANN à rétropropagation peuvent être trouvées dans (Liao et Wen, 2007).

Dans un réseau neuronal à rétropropagation, la fonction de transfert typique de l'élément élémentaire (le neurone) d'un ANN est la tangente hyperbolique. Dans ce cas, la sortie z_i du $i^{ème}$ neurone est calculée par l'équation(III.4).

$$z_i = \frac{e^{\alpha s} - e^{-\alpha s}}{e^{\alpha s} + e^{-\alpha s}} \qquad \text{(III.4)}$$

Où α est le coefficient qui définit la pente de la fonction sigmoïdale et l'expression de s est donnée par l'équation(III.5) .

$$s = \sum_i w_{ij} x_{ij} - b_i \tag{III.5}$$

Où x_{ij} est l'entrée du $i^{ème}$ neurone donnée par le $j^{ème}$ neurone de la couche précédente ; w_{ij} est le poids de connexion du $i^{ème}$ neurone avec le $j^{ème}$ neurone de la couche précédente ; et b_i est le biais du $i^{ème}$ neurone.

L'utilisation d'un ANN implique trois phases distinctes :

- La phase d'apprentissage, dans laquelle l'ANN est forcé à fournir les sorties désirées correspondantes aux entrées désirées (données d'apprentissage); dans cette phase, la qualité d'apprentissage de l'ANN est vérifiée au moyen des indices de performance appropriés calculés pour des données de références (données de test) qui sont différentes mais cohérentes avec les données d'apprentissage.
- La phase de validation, dans laquelle la capacité de généralisation de l'ANN est vérifiée au moyen d'autres données (données de validation) complètement différentes des données utilisées dans la phase précédente ;
- La phase de production, dans laquelle l'ANN est capable de fournir les sorties requises qui correspondent à n'importe qu'elle entrée.

III.2.3.1. Algorithme de Levenberg-Marquardt

Dans la phase d'apprentissage plusieurs algorithmes peuvent être utilisés, l'un des plus notoires est celui de l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est utilisé pour modifier les valeurs de w_{ij} et b_i au moyen d'un processus adaptatif qui minimise les erreurs des neurones des sorties(apprentissage supervisé) sur la base des relations données par les équations (III.6) et (III.7).

$$w_{ij}(k) = w_{ij}(k-1) - \left[\mathbf{J}^T\mathbf{J} + \mu\mathbf{I}\right]^{-1}\mathbf{J}^T\varepsilon_i(k-1) \tag{III.6}$$

$$b_i(k) = b_i(k-1) - \left[\mathbf{J}^T\mathbf{J} + \mu\mathbf{I}\right]^{-1}\mathbf{J}^T\varepsilon_i(k-1) \tag{III.7}$$

Où $\mathbf{J}$ est la matrice Jacobéenne qui contient les dérivées premières des erreurs du réseau neuronal par rapport aux poids et biais, k est l'itération en cours de l'algorithme d'apprentissage, ε_i est l'erreur de sortie du $i^{ème}$ neurone et μ est le coefficient d'apprentissage.

La progression de l'apprentissage de l'ANN est contrôlée au moyen d'un indice qui est l'erreur quadratique moyenne (MSE) où l'expression est donnée par l'équation (III.8) (Hassoun, 2003).

$$\text{MSE} = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{L}\left(y_i^k - z_i^k\right)^2 \tag{III.8}$$

Où *M est* le nombre d'itérations de l'algorithme de Levenberg-Marquardt, *L* est la dimension de la couche de la sortie, et y_i est la $i^{ème}$ sortie désirée de l'ANN.

Dans les phases de validation et de production, les sorties de l'ANN sont calculées par des sommes et des produits simples, dont le nombre est lié seulement à l'architecture de l'ANN choisi.

III.2.3.2. Principe d'apprentissage

Le type d'apprentissage adopté pour la modélisation des systèmes est l'entrainement supervisé. Tout d'abord, un ANN à structure multicouche est choisie en donnant des valeurs aléatoires pour les poids synaptiques (w_{ij}), où à la fois les entrées et la sortie désirée sont fournies. L'ANN traite ensuite les entrées et compare sa sortie résultante avec la sortie désirée (Figure III.6). Les erreurs sont ensuite propagées à travers le système, et utilisés par le système pour ajuster les poids de l'ANN. Ce processus se produit d'une manière continue et à chaque fois, les poids sont mis à jour. Au cours de l'entrainement d'un réseau, le même ensemble de données est traité de nombreuses fois en utilisant un algorithme d'apprentissage.

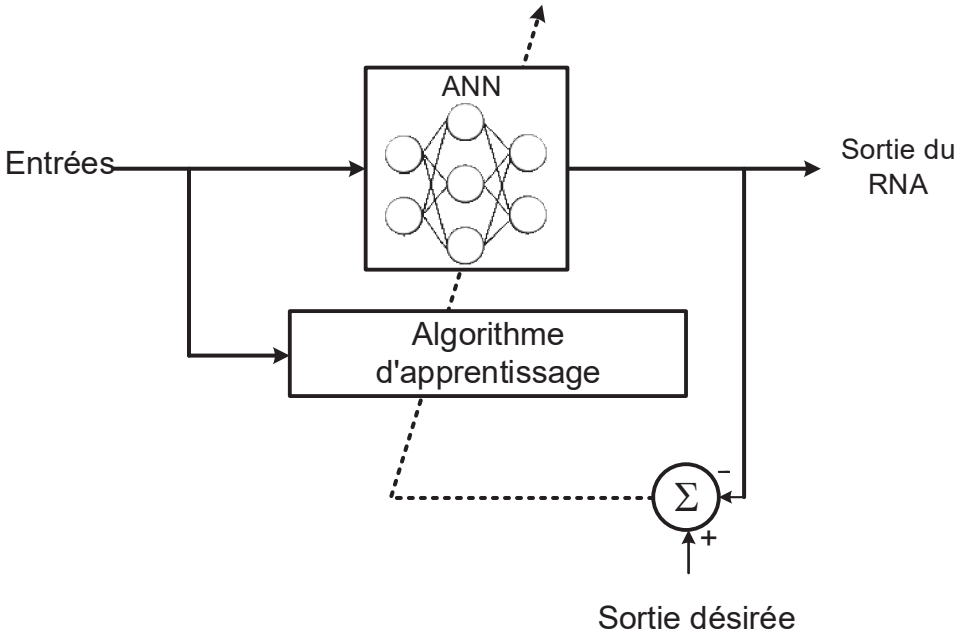


Figure III.6: Apprentissage supervisé par ANN

III.2.3.3. Méthodologie de synthèse

La synthèse des réseaux de neurones artificiels est illustrée sur l'organigramme présenté sur la figure III.7. Afin d'établir une base de données fiables et représentatives quatre étapes sont suivies :

- Collection de base de données,
- Sélection des entrées et la sortie du modèle neuronal,
- Préparation de base de données,
- Format de données.

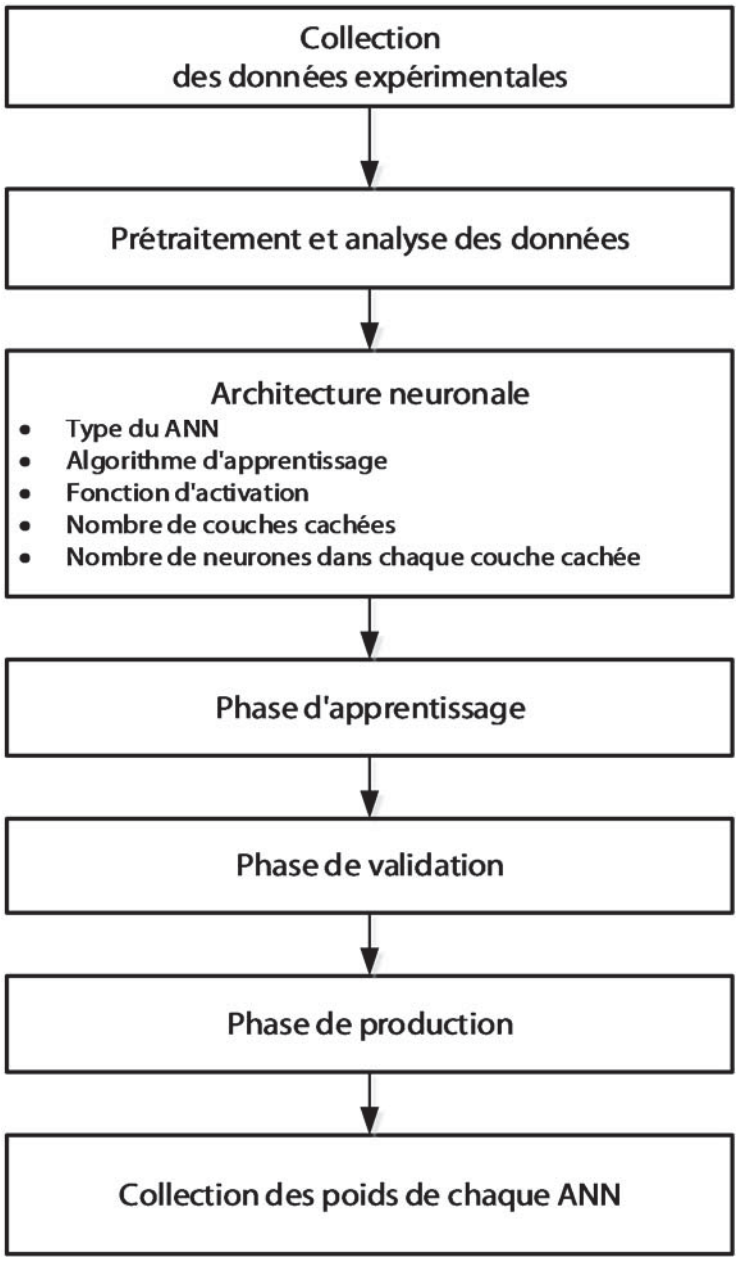


Figure III.7: Organigramme de la synthèse de l'ANN

III.2.3.4. Préparation et mise en forme des données

Pour une modélisation d'un ANN, trois phases sont suivies : l'apprentissage, la validation et la phase de production. Dans chaque phase, une quantité de données est tirée de la base de données d'apprentissage et généralement on prend :

- 80% des données pour l'apprentissage ;
- 10% des données pour le test ;
- 10% des données pour la validation.

III.2.3.5. Normalisation partielle de la base de données

La normalisation est une étape importante dans la préparation des données. Il devient dans la plupart des cas, une exigence pour les données d'entrée, du fait que souvent les fonctions de transfert de type sigmoïde bornée sont utilisées dans des modèles statiques.

III.3. Modélisation par les systèmes neuroflous

III.3.1.Système d'inférence floue

Depuis l'introduction de la théorie des ensembles flous par Zadeh en 1965, elle a impressionné une grande variété de disciplines et elle est devenue l'une des techniques les plus puissantes pour modéliser le comportement des systèmes non linéaires à multi-entrée complexes.

Dans le concept de la logique floue, les valeurs numérique sont affectés aux variables linguistiques pour représenter les incertitudes ; une valeur floue représente la relation entre une quantité *x* vague ou incertaine et une fonction d'appartenance μ, qui varie entre 0 et 1 (Zadeh, 1965). La règle d'inférence est une règle "si-alors", qui a la forme générale "si *x* est un A alors *y* est un C", où *A* et *C* sont des valeurs linguistiques définies par des ensembles flous dans les univers de discours de *x* et *y*, respectivement. La partie "si" est appelée l'antécédent et la partie "alors" est appelée conséquent d'une règle.

La relation $\mu_a(x)$ donnée par l'équation (III.9) est une fonction d'appartenance floue, qui définit le degré d'appartenance de *x* dans *A* (Zadeh, 1965). Les formes les plus couramment utilisées des fonctions d'appartenance sont triangulaire, trapézoïdale, en forme de cloche, gaussiennes ou sigmoïde.

$$A = \{x, \mu_a(x) / x \in X\} \tag{III.9}$$

Un système d'inférence floue, aussi connu sous le nom de système à base de règles floues ou modèle flou, est représenté sur la figure III.8 (Chadli et Borne, 2012), il est composé de quatre blocs:

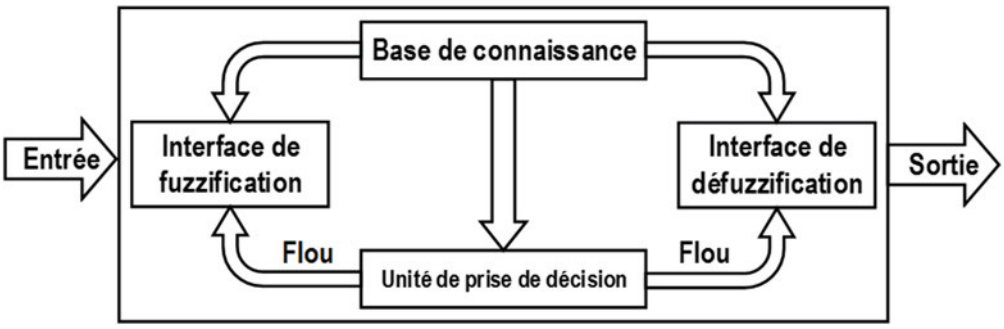


Figure III.8: Système interfèrent flou

1) Unité de base de connaissances contenant un certain nombre de règles floues "si-alors" qui définissent les fonctions d'appartenance des ensembles flous utilisées dans les règles floues.
2) Unité de prise de décision qui effectue les opérations d'inférence sur les règles.
3) Interface de fuzzification qui convertit les valeurs numériques des entrées en valeurs linguistiques.
4) Interface de défuzzification qui transforme les résultats flous de l'inférence en valeurs numériques.

III.3.2.Modèle floue de Takagi-Sugeno

Il existe deux types de systèmes d'inférence floue : les modèles de Mamdani (Mamdani et Assilian, 1999) et ceux de Sugeno (Takagi et Sugeno, 1985). Les fonctions d'appartenance de la sortie des modèles de Mamdani sont des ensembles flous, qui peuvent incorporer des informations linguistiques dans le modèle, alors que les fonctions d'appartenance de la sortie des modèles sont des fonctions constantes ou linéaires des variables d'entrée. Les modèles de Takagi-Sugeno (TS) sont plus adaptés pour la modélisation adaptative en combinaison avec les ANNs (Z. Huang et Hahn, 2009). Ce dernier type de système d'inférence flou est utilisé dans cette étude.

Les règles TS utilisent des fonctions à des variables d'entrée comme conséquents des règles. Pour la modélisation floue, une règle TS pour les trois entrées x_1, x_2 et x_3, et une sortie y est donné par l'équation(III.10).

$$\text{If } x_1 \text{ is } A_1 \text{ and } x_2 \text{ is } A_2 \text{ and } x_3 \text{ is } A_3 \text{ then } y = f(x_1, x_2, x_3) \qquad \text{(III.10)}$$

où A_1, A_2 et A_3 sont des ensembles flous dans les antécédents, $y = f(x_1, x_2, x_3)$ est une fonction dans les conséquents. Habituellement, la fonction f est un polynôme à des variables d'entrée x et y, mais elle peut être une fonction quelconque tant qu'elle peut décrire de façon appropriée la sortie du modèle flou à l'intérieur de la région spécifiée par l'antécédent de la règle. Quand $f(x,y)$ est un polynôme de premier ordre, le système d'inférence floue résultant est appelé un modèle flou de Sugeno du premier ordre (Figure III.9), qui a été initialement proposé dans (Mamdani et Assilian, 1999)et (Takagi et Sugeno, 1985). Quand f est une constante, un modèle flou de Sugeno d'ordre zéro est obtenu.

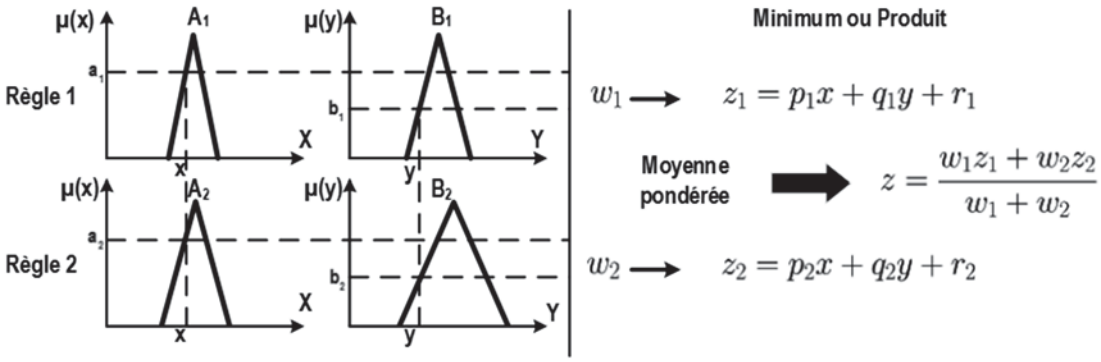


Figure III.9: Modèle floue de Sugeno du premier ordre

Pour donner une description détaillée de l'architecture ANFIS, la figure III.6 est donnée, dans laquelle les nœuds circulaires représentent des opérations fixes, alors que les nœuds rectangulaires représentent des fonctions avec des paramètres à apprendre. Comme le montre la figure III.10, ANFIS a cinq couches et la fonction de chacune des couches peut être expliquée brièvement comme suit (Patel et Gianchandani, 2011).

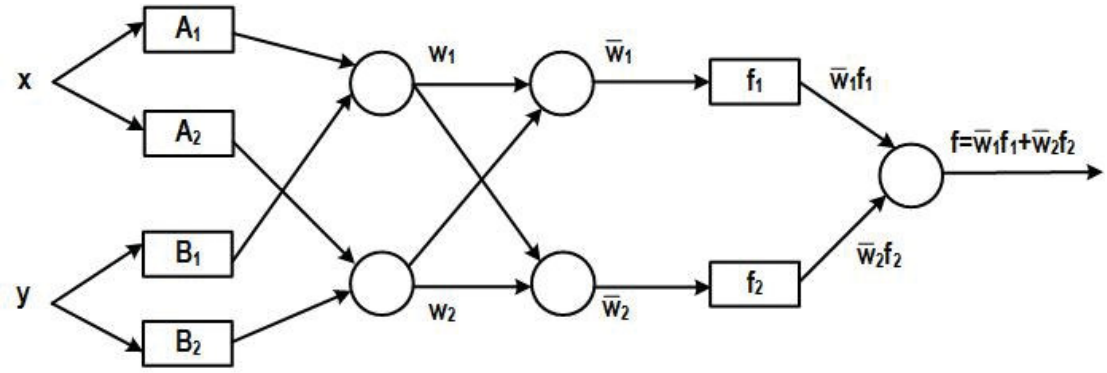


Figure III.10: Architecture de l'ANFIS

- Couche 1: Dans cette couche où le processus de traitement par logique floue a lieu, chaque nœud est adaptatif. Les sorties de cette couche forment les valeurs d'appartenance de la partie prémisse.
  La sortie de chaque nœud est donnée par l'équation (III.11)

$$\begin{aligned} O_{1,i}(x) &= \mu_{A_i}(x) \quad \text{pour } i = 1,2 \\ O_{1,i}(y) &= \mu_{B_{i-2}}(y) \quad \text{pour } i = 3,4 \end{aligned} \tag{III.11}$$

  Ainsi, $O_{1,i}(x)$ et $O_{1,j}(x)$ sont essentiellement les degrés d'appartenance pour x et y respectivement.

  Les fonctions d'appartenance peuvent être triangulaires, trapézoïdales, ou toute autre fonction, mais à des fins d'illustration, nous utiliserons la fonction en forme de cloche donnée par l'équation(III.12).

$$\mu_A(x) = \frac{1}{1 + \left| \frac{x - c_i}{a_i} \right|^{2b_i}} \tag{III.12}$$

  Où p_i, q_i et r_i sont les paramètres à apprendre, ce sont les paramètres de la prémisse.
- Couche 2 : Les nœuds dans cette couche sont fixés. Chaque sortie de nœud représente un poids de la règle. Ceci est lorsque la T-norme est utilisé pour faire l'opération "AND" des degrés d'appartenance. Le produit suivant en est un exemple (équation(III.13))

$$O_{2,i} = w_i = \mu_{A_i}(x)\mu_{B_i}(x) \quad \text{pour } i = 1,2 \tag{III.13}$$

- Couche 3 : Les nœuds sont également fixes dans cette couche. Le rapport du poids du résultats de la $i^{\text{ème}}$ règle à la somme de tous les poids des règles est calculé pour le nœud correspondant. Il contient des nœuds fixes qui calculent le rapport des forces des sorties des règles (équation(III.14)).

$$O_{3,i} = \overline{w}_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2} \tag{III.14}$$

- Couche 4 : Les nœuds de cette couche fonctionnent comme un bloc de fonction, dont les paramètres sont adaptatifs et variables. Ils sont les valeurs d'entrée. La sortie de cette couche forme les sorties TSK. Les nœuds dans cette couche sont adaptatifs et représentent le conséquent des règles (équation(III.15)) :

$$O_{4,i} = \overline{w}_i f_i = \overline{w}_i (p_i x + q_i y + r_i) \quad \text{(III.15)}$$

Les paramètres de cette couche (p_i, q_i et r_i) sont déterminés et désignés comme des paramètres de conséquent.

- Couche 5 : Elle résume tous les signaux entrants et produit la sortie. Il y a un seul nœud ici, et il calcule la sortie globale (équation(III.16).

$$O_{5,i} = \sum_i \overline{w}_i f_i = \frac{\sum_i w_i f_i}{\sum_i w_i} \quad \text{(III.16)}$$

Ceci est, en général, la façon dont le vecteur d'entrée est acheminé à travers le réseau couche par couche. Nous considérons maintenant comment l'ANFIS apprend la prémisse et les paramètres des conséquents pour les fonctions d'appartenance et les règles.

Pour l'apprentissage ANFIS, il y a un certain nombre d'approches possibles, mais nous allons discuter l'algorithme apprentissage-hybride proposé par Jang, Sun et Mizutani (J. S. R. Jang, 1997), qui utilise une combinaison de l'approche rétropropagation et l'estimation par la méthode des moindres carrés (LSE). On peut montrer que, pour le réseau décrit, si les paramètres de prémisse sont fixés la sortie est linéaire dans les paramètres conséquents.

L'ensemble de tous les paramètres est divisé en deux ensembles : l'ensemble des paramètres de la prémisse (S_1) qui contient les paramètres de toutes les fonctions des entrées d'appartenance choisis, et l'ensemble des paramètres conséquents (S_2) qui contient les paramètres de la fonction d'appartenance de sortie.

Donc, l'ANFIS utilise un algorithme d'apprentissage à deux passages : Le passage avant où S_1 est non modifiée et S_2 est calculée en utilisant un algorithme de LSE, et du passage arrière où S_2 est non modifiée et S_1 est calculée en utilisant un algorithme de rétropropagation. Par conséquent, l'algorithme d'apprentissage hybride utilise une combinaison des deux algorithmes mentionnés pour adapter les paramètres dans le réseau adaptatif.

Le modèle de validation est une étape importante dans la phase de modélisation. En pratique, l'ANFIS est validé avec les données gardées pour la phase de test. L'équation (III.17) donne l'erreur quadratique moyenne (RMSE), qui est le critère utilisé pour évaluer la performance du modèle neuroflou (J.-S. R. Jang, 1993).

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2} \quad \text{(III.17)}$$

Où N est le nombre des données testées, y_i est la $i^{\text{ème}}$ sortie désirée et $\hat{y}_i$ est la $i^{\text{ème}}$ sortie prédites par le modèle.

III.4. Algorithme génétique

L'algorithme génétique (AG) est un algorithme de recherche basé sur les mécanismes de la sélection naturelle et de la génétique. Il combine une stratégie de "survie des plus forts" avec un échange d'information aléatoire mais structuré. Pour un problème pour lequel une solution est inconnue, un ensemble de solutions possibles est créé aléatoirement. On appelle cet ensemble la population. Les caractéristiques (ou variables à déterminer) sont alors utilisées dans des séquences de gènes qui seront combinées avec d'autres gènes pour former des chromosomes et par la suite des individus. Chaque solution est associée à un individu, et cet individu est évalué et classifié selon sa ressemblance avec la meilleure, mais encore inconnue, solution au problème. Il peut être démontré qu'en utilisant un processus de sélection naturelle inspiré de Darwin, cette méthode convergera graduellement vers une solution.

Comme dans les systèmes biologiques soumis à des contraintes, les meilleurs individus de la population sont ceux qui ont une meilleure chance de se reproduire et de transmettre une partie de leur héritage génétique à la prochaine génération. Une nouvelle population, ou génération, est alors créée en combinant les gènes des parents. On s'attend à ce que certains individus de la nouvelle génération possèdent les meilleures caractéristiques de leurs deux parents, et donc qu'ils seront meilleurs et seront une meilleure solution au problème. Le nouveau groupe (la nouvelle génération) est alors soumis aux mêmes critères de sélection, et par après génère ses propres rejetons. Ce processus est répété plusieurs fois, jusqu'à ce que tous les individus possèdent le même héritage génétique. Les membres de cette dernière génération, qui sont habituellement très différents de leurs ancêtres, possèdent de l'information génétique qui correspond à la meilleure solution au problème.

L'algorithme génétique de base comporte trois opérations simples qui ne sont pas plus compliquées que des opérations algébriques (Mitchell, 1998) :

- Sélection
- Reproduction
- Mutation

III.4.1.Codage d'individus

Avant de passer à l'explication des différents processus génétiques, il faut tout d'abord expliquer le codage des individus. La procédure normale pour coder un algorithme génétique ayant plusieurs paramètres est de coder chaque paramètre comme une séquence de bits. Les séquences sont ensuite tronquées l'une après l'autre pour former une grande séquence, le chromosome, qui représente le vecteur des paramètres. Chaque séquence du vecteur total représente un gène, et la valeur de chaque gène est un allèle.

Exemple : Soit un vecteur x composé de trois paramètres x_1, x_2, et x_3, codés à 4 bits.

Pour x_1 = 0011, x_2 = 1010 et x_3 = 0100, la séquence totale serait $\overline{x} = \{0011|1010|0100\}$.

Un chiffre codé en binaire dans ce cas ne représente pas une valeur spécifique mais plutôt un intervalle. Par exemple, si on code des valeurs de 0 à 1 a l'aide de 5 bits, le chiffre 11111 représente l'intervalle de 31/32 à 32/32, plutôt que la valeur de 31/32 exactement.

III.4.2.Opérateurs génétiques

III.4.2.1. Sélection

Processus où les individus sont copiés selon la valeur de leur fonction objective *f*. On peut décrire la fonction *f* comme une mesure de profit, utilité ou qualité que l'on veut maximiser (minimiser). Si on copie des individus selon leur valeur *f*, ceci implique que les individus ayant des valeurs plus élevées ont une plus grande probabilité de contribuer des rejetons à la prochaine génération. Ceci correspond à une version artificielle de la "survie des plus forts" (survival of the fittest) de Darwin. L'implantation de la sélection peut se faire de plusieurs façons. La plus facile peut-être la roue de roulette biaisée, où la probabilité de reproduction d'un individu dépend de sa valeur par rapport au total des valeurs de la population.

III.4.2.2. Reproduction

C'est le processus où de nouveaux individus sont formés à partir de parents. Ces nouveaux individus, les rejetons, sont formés en effectuant un croisement entre deux parents. On choisit une position aléatoire k entre [1, l - 1] où l est la longueur de l'individu. Le croisement se fait en échangeant les bits de la position k + 1 à l.

Exemple : Soit k = 4 pour deux parents (P_1 et P_2) codés à 5 bits (donc l = 5). Les rejetons sont O_1 et O_2 (équation(III.18)).

$$\begin{aligned} P_1 &= 0110\,|\,1 \\ P_2 &= 1100\,|\,0 \end{aligned} \Big\} \begin{aligned} O_1 &= 01100 \\ O_2 &= 11001 \end{aligned} \qquad \text{(III.18)}$$

On voit bien l'échange qui s'est produit ici, le bit 5 (k + 1) a passé d'un individu à l'autre, pour ainsi former deux nouveaux individus (O_1 et O_2).

Ce sont ces deux opérations, la sélection et la reproduction, qui sont à la base des algorithmes génétiques. Ceci peut paraitre simple à première vue, puisque aucune opération mathématique complexe n'a été effectuée. Mais on peut comparer le processus précédent à l'innovation humaine : souvent, les découvertes n'arrivent pas par chance. Elles sont le résultat d'un échange d'idées qui crée d'autres idées et finalement mènent à une solution désirée.

III.4.2.3. Mutation

Processus aléatoire où un bit change de valeur. Ce processus joue un rôle secondaire dans l'algorithme génétique, mais il est quand même important. La mutation assure qu'aucun point dans l'espace de recherche n'a une probabilité nulle d'être atteint.

Exemple : mutation du bit 2 (relation(III.19)).

$$A_1 = 00101 \Rightarrow A_1' = 01101 \qquad \text{(III.19)}$$

Une explication plus complète de ces phénomènes ainsi qu'une preuve théorique de leur performance sont disponibles dans le livre de (Goldberg, 1989).

Le déroulement de l'algorithme génétique peut être résumé par l'organigramme donné par la figure III.11.

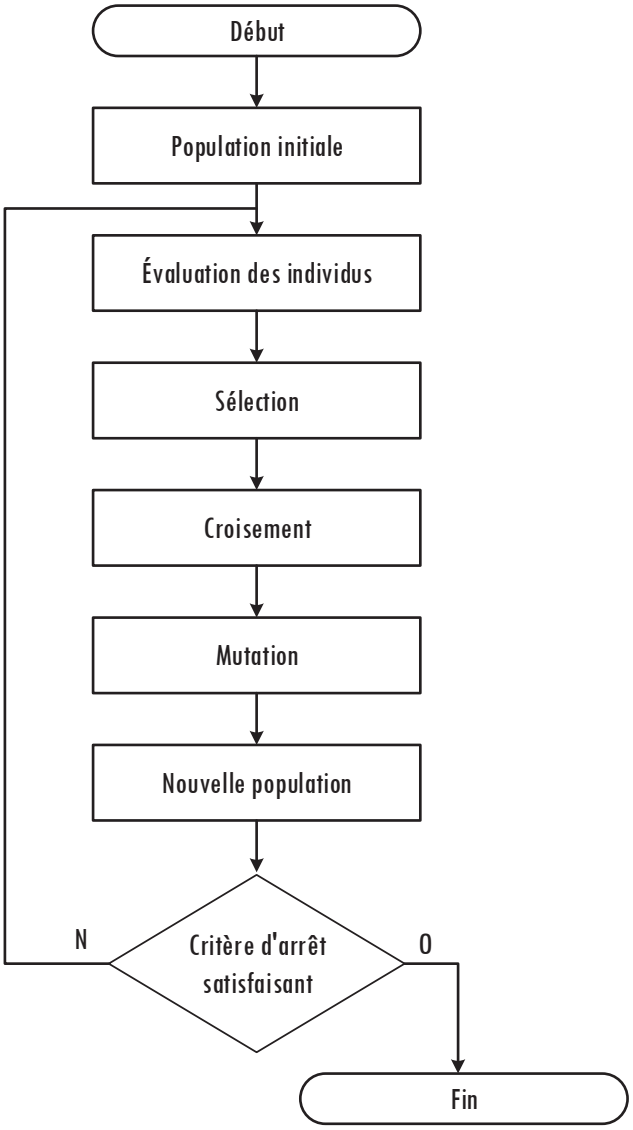


Figure III.11: Organigramme de l'algorithme génétique

III.5. Méthodes d'intelligence en essaim

Dans la nature, il existe une autre forme d'intelligence collective comme les êtres multicellulaires simples, les colonies d'insectes sociaux, les sociétés humaines. Ces sources d'inspiration montrent qu'une forme d'intelligence supérieure peut résulter de l'activité corrélée d'entités plus simples. Dans les systèmes artificiels, ce champ porte le nom d'IA distribuée ou de Systèmes Multi-Agents, que nous englobons ici dans le terme d'Intelligence Artificielle Collective (IAC). La distribution du contrôle est la principale caractéristique d'une

deuxième génération de systèmes dans lesquels une seule entité n'a pas le contrôle des autres et ne possède pas une vue globale du système.

Un essaim est tout simplement un ensemble d'agents auto organisationnels capables d'exécuter une résolution distribuée de problèmes (Marco Dorigo *et al.*, 2004). Les systèmes biologiquement inspirés ont gagné une très grande importance ces dernières années pour développer de nouvelles technologies tirant profit des exemples offerts de la nature. Les phénomènes sociaux bien qu'ils se composent des individus simples avec des capacités limitées présentent un comportement collectif intelligent qui émerge par auto-organisation tel que le cas des insectes sociaux. Ces systèmes fournissent des techniques très importantes pouvant être servies dans le développement des systèmes de l'intelligence artificielle distribuée (Hassas, Marzo-serugendo, Karageorgos et Castelfranchi, 2006).

La résolution collective de problèmes s'intéresse à la manière de distribuer un problème entre des agents simples capables d'achever collectivement une tâche complexe. Elle est ainsi décentralisée plutôt que centralisée, émergente plutôt que planifiée, et concurrente plutôt que séquentielle. L'intelligence en essaim est un champ naissant de l'intelligence collective inspiré des modèles comportementaux des insectes sociaux. Les algorithmes les plus connus de l'intelligence en essaim incluent les algorithmes d'optimisation par colonie de fourmis (ACO), l'algorithme d'optimisation par essaims de particules (PSO) et les algorithmes d'abeilles.

III.5.1. Optimisation par essaim de particules (PSO)

PSO est une technique évolutionnaire coopérative développée par Kennedy et Eberhart (Kennedy et Eberhart, 1995) inspirée du mouvement collectif des groupes d'animaux. Ces animaux peuvent être vus comme des agents qui ont la capacité à prendre leur propre décision en imitant le comportement réussi de leur voisinage tout en apportant leur expérience personnelle. En fait, PSO résulte d'une analogie avec le comportement collectif du déplacement d'animaux. Dans les groupes d'animaux, chaque individu se déplace selon sa propre connaissance qui peut être atteinte par le déplacement de ses voisins (Kennedy, 1997; Kennedy et Eberhart, 1995).

Le PSO est une méthode coopérative basée sur l'interaction entre des individus simples appelés particules. Chaque particule se rappelle de sa meilleure position visitée et la meilleure position trouvée dans son voisinage. Chaque particule se déplace alors selon une trajectoire perturbée entre ses deux positions et sa vitesse. Une explication générale peut être donnée par l'organigramme de la figure III.12.

III.5.2.Algorithme des abeilles (BA)

La modélisation du comportement des insectes sociaux a attiré l'attention des chercheurs depuis longtemps et plus particulièrement le comportement des abeilles du miel caractérisé d'intelligence et de propriétés riches encourageant son utilisation comme modèle telles que la division de travail, la communication individuelle et social aussi bien que le comportement collectif et coopératif des abeilles (Teo et Abbass, 2001). L'algorithme d'abeilles (BA) est une métaheuristique qui imite le comportement de fourragement des abeilles de miel en

recherchant les endroits de la nourriture appelés sites. Cet algorithme est basé sur une recherche par voisinage associée à une recherche aléatoire ; une proportion de la population d'abeilles recherche dans le voisinage des meilleurs sites trouvés et les autres abeilles recherchent de manière aléatoire d'un site à un autre.

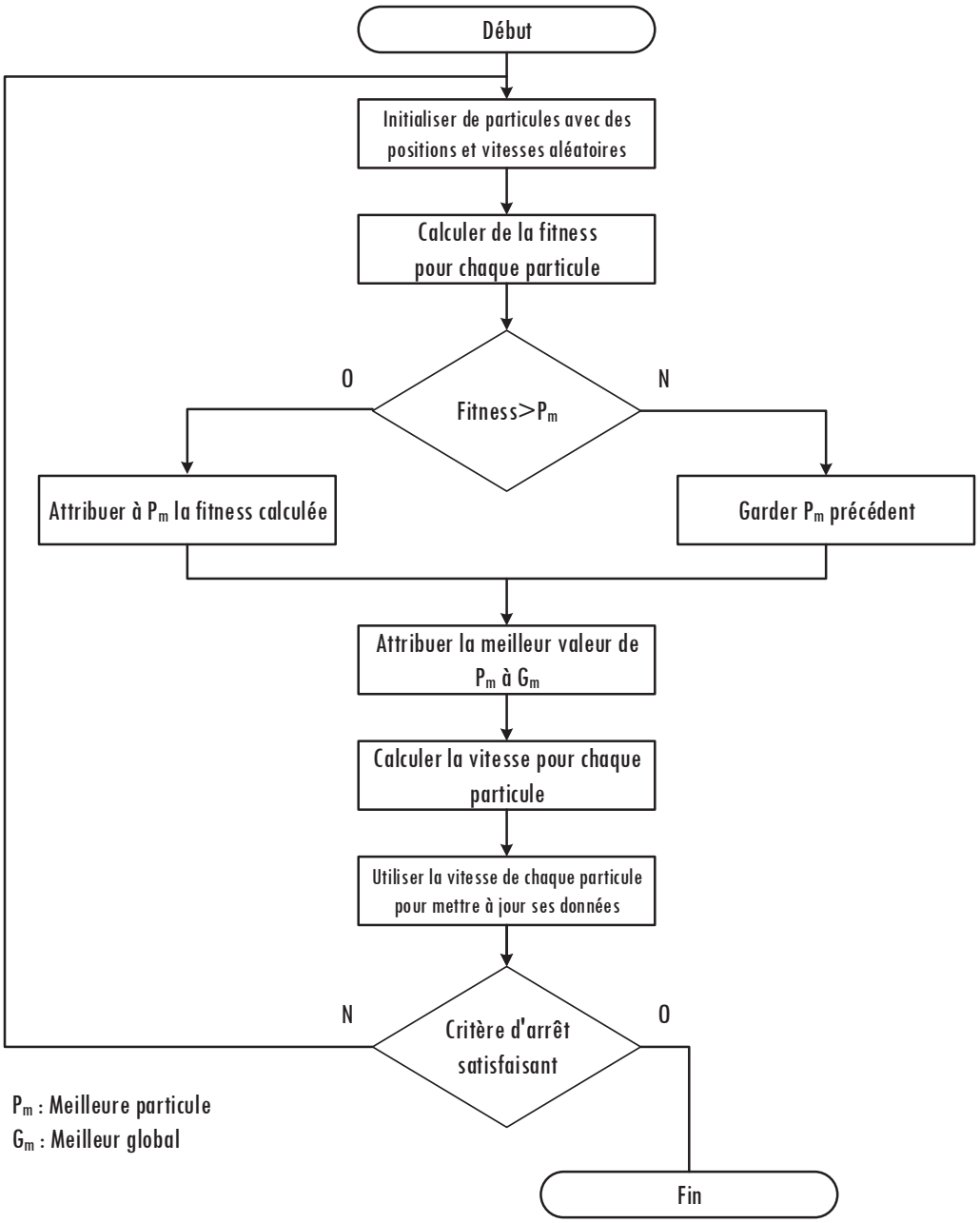


Figure III.12: Organigramme de l'algorithme de PSO

III.5.3.Optimisation par les abeilles artificielles (ABC)

La population dans l'algorithme ABC est organisée en trois groupes : les abeilles découvreuses, les observatrices et les exploratrices. Les découvreuses recherchent les sources de nourriture et reviennent en dansant autour de la ruche. Les observatrices choisissent les sources de nourriture selon les fitness des abeilles découvreuses. Les abeilles dont les sources de nourriture restent inchangées deviennent exploratrices pour rechercher de nouvelles sources de nourriture qui pourront être supérieures.

III.5.3.1. Modèle artificiel

Dans l'algorithme ABC, la première moitié de la colonie se compose des abeilles employées (abeilles découvreuses) tandis que la deuxième moitié est constituée des abeilles observatrices. L'abeille employée dont la source de nourriture est épuisée devient une abeille exploratrice (scoute). La position d'une source de nourriture représente une solution possible au problème et sa quantité de nectar correspond à sa fitness. Le nombre d'abeilles employées est égal au nombre de sources de nourriture (solutions) puisque chaque abeille employée est associée à une seule source de nourriture (Miller, Vandome et McBrewster, 2010)(Miller *et al.*, 2010).

III.5.3.2. Optimisation par mariage des abeilles de miel (MBO)

L'optimisation par mariage des abeilles de miel (MBO : Marriage in Honey Bees Optimization) est une nouvelle technique de l'intelligence en essaim inspirée du processus de mariage des abeilles du miel. La colonie des abeilles est composée : des reines, des bourdons (mâles), des ouvrières et des couvains. La source principale reproductrice de nouveaux individus est la reine. Les bourdons sont les individus haploïdes représentant les pères de la colonie. Les ouvrières sont consacrées au soin des couvains. La reine choisi un bourdon selon une probabilité dépendante de sa vitesse et la différence de fitness entre la reine et le bourdon. Produit des couvains par croisement et mutation, emploie les ouvrières pour améliorer les couvains et puis l'algorithme met à jour la fitness des ouvrières, remplace ensuite les mauvaises reines par les meilleurs couvains jusqu'à un nombre maximum d'itérations (Lim, Jain et Dehuri, 2009). Un algorithme du fonctionnement de l'algorithme d'abeille est illustré par la figure III.13.

III.5.4.Optimisation par colonie de fourmis

Un des modèles les plus réussis de l'intelligence en essaim est la classe des algorithmes d'optimisation combinatoire inspirée des fourmis appelée l'optimisation par colonie de fourmi (ACO). Elle s'est avérée efficace en résolvant des problèmes combinatoires classiques tels que le problème de voyageur de commerce (Marco Dorigo, Maniezzo et Colorni, 1996). Le routage des télécommunications (Marco Dorigo *et al.*, 1996) et les problèmes de routage de véhicules (M. Dorigo et Gambardella, 1997; Teo et Abbass, 2001). L'algorithme ACO est inspiré du suivie des traces de phéromones du déplacement des fourmis. Lorsque les fourmis se déplacent dans certains chemins, elles laissent des traces de phéromone qui influencent alors le choix de ces chemins par les autres fourmis. Le dépôt de phéromone par les fourmis fonctionne comme une rétroaction positive qui renforce les meilleurs chemins. L'ACO est un algorithme métaheuristique où un nombre de fourmis traversent l'espace des solutions tout en accumulant des solutions partielles jusqu'à atteindre une solution complète. Le choix des solutions partielles dépend de la quantité en phéromone des chemins et d'une évaluation heuristique. À chaque étape de la construction d'une solution partielle, la fourmi " k " choisit le prochain nœud basé sur une règle de choix probabiliste qui décide la probabilité avec laquelle cette fourmi choisira d'aller du nœud courant i au prochain nœud j (Malisia et Tizhoosh, 2006).

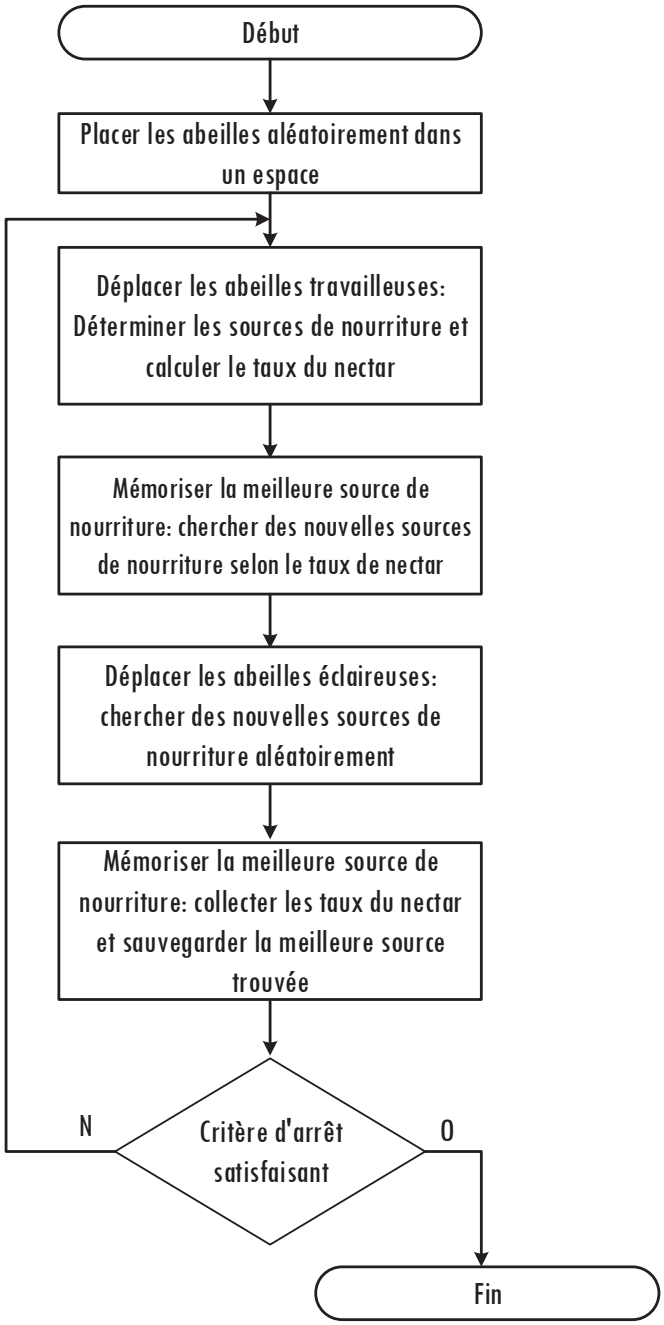


Figure III.13: Organigramme de l'algorithme de colonie d'abeille

III.6. Autres méthodes récentes

Des nouvelles métaheuristiques ont enrichi le nombre de métaheuristiques basées sur l'intelligence par essaim. La recherche coucou (de l'anglais CS : Cuckoo Search) a été proposée en 2009 par Yang et Deb (X.-S. Yang et Deb, 2009) et l'algorithme d'optimisation par coucou (de l'anglais COA: Cuckoo Optimisation Algorithm) a été proposé en 2011 par Rajabioun (Rajabioun, 2011). Ces chercheurs se sont inspirés du comportement d'oiseaux parasites appelés "Coucous" pour proposer leurs nouvelles métaheuristiques (Figure III.15).

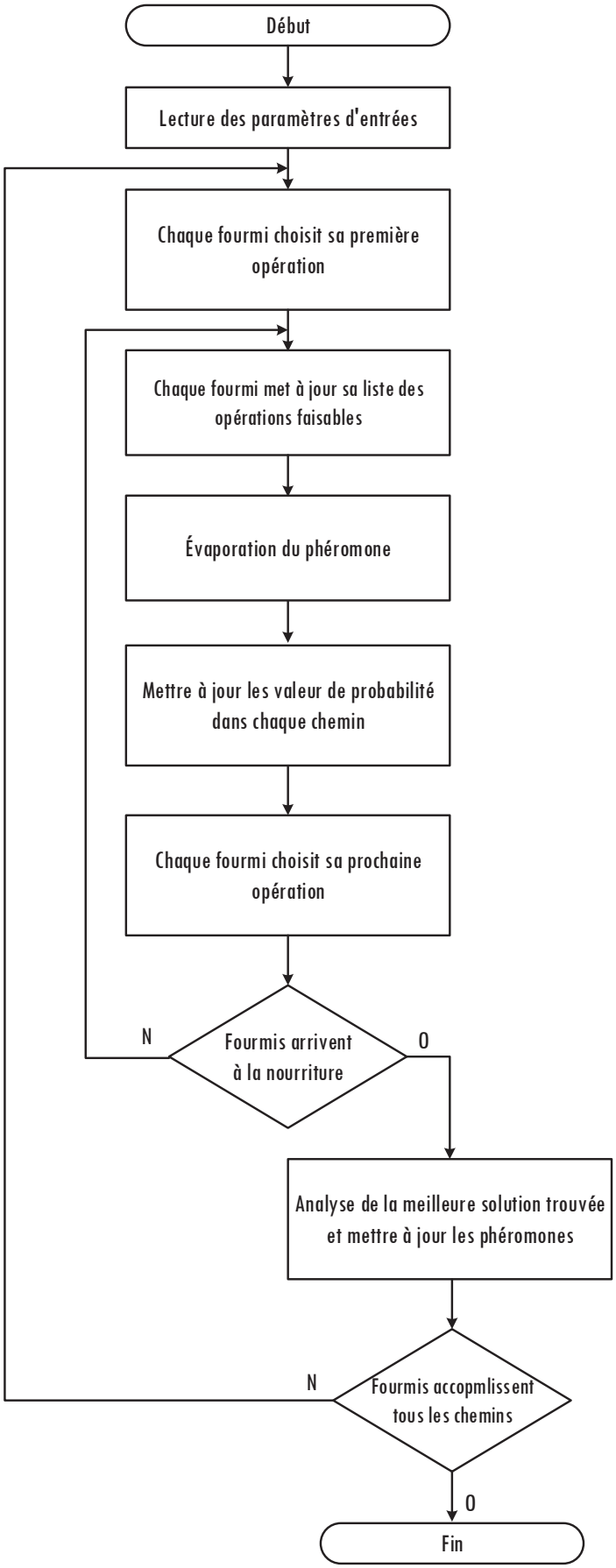


Figure III.14: Organigramme de l'algorithme de colonie de fourmis

Les systèmes immunitaires artificiels (Hunt et Cooke, 1996) sont des modèles des métaheuristiques inspirées des systèmes immunitaires naturels. En se basant sur ces derniers, plusieurs modèles de système immunitaire artificiel ont été proposés pour faire face à de

nombreux problèmes. Ainsi, on distingue : l'algorithme de sélection clonale (Castro et Timmis, 2003), l'algorithme de sélection négative et l'algorithme du réseau immunitaire (de Castro et Von Zuben, 2002) (Figure III.16). Récemment, un système viral qui est une technique bio-inspirée a été introduit dans la littérature (Cortes, Garcia, Munuzuri et Guadix, 2010) fournissant des applications réussies à pas mal de problèmes. Il est intéressant de noter que l'application du concept de virus biologique a été développée par (Kubota, Fukuda et Shimojima, 1996) comme un opérateur génétique d'un algorithme génétique appliqué à l'auto-organisation d'un système de fabrication.

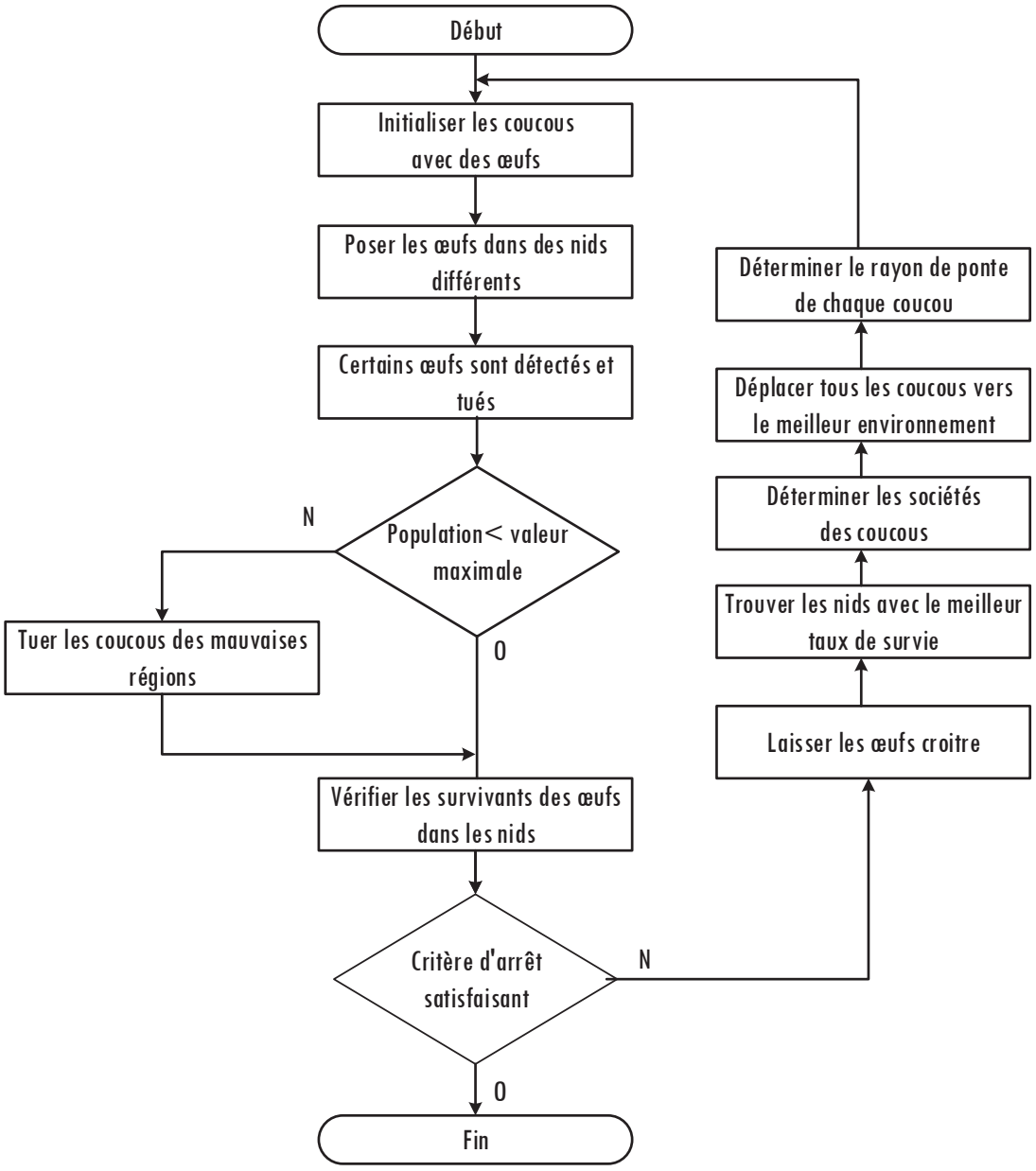


Figure III.15: Organigramme de l'algorithme de Coucous

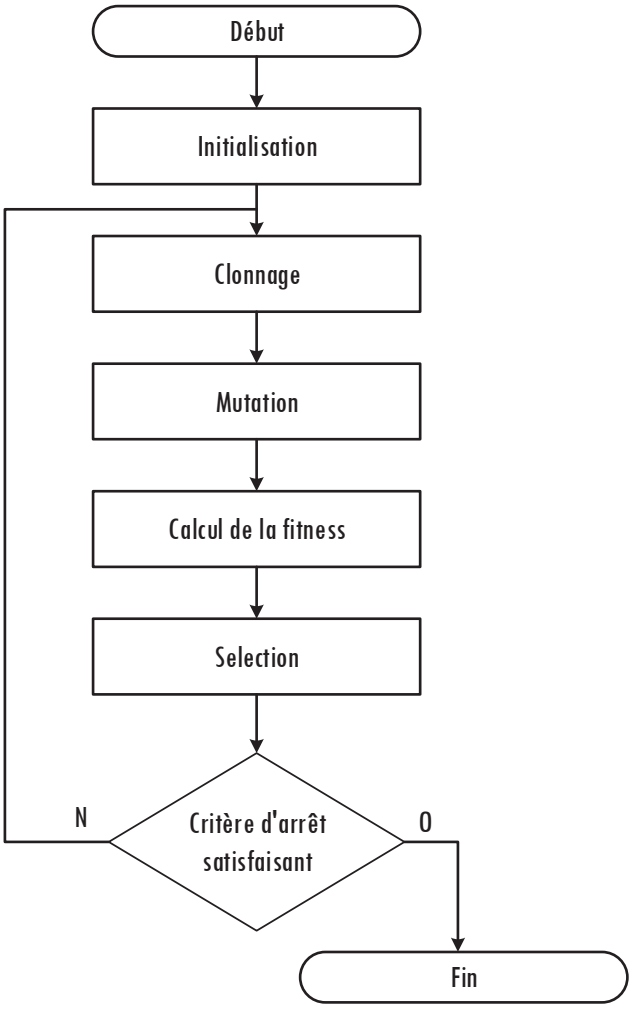


Figure III.16: Organigramme de l'algorithme du système immunitaire

III.7. Conclusion

Une panoplie des algorithmes intelligents est présentée où chacun a ses spécificités et ses champs d'application.

La puissance multipliée des ordinateurs et le développement de nouvelles architectures matérielles rendent envisageables le traitement et la résolution pratique de problèmes toujours plus difficiles. L'émergence de nouveaux domaines pour l'informatique et les sciences du traitement de l'information, ouvre de nouveaux défis à la recherche en IA. Mais les questions qui se posent sont : Comment organiser et traiter ces gigantesques masses d'informations ? Comment en extraire les connaissances pertinentes pour les problèmes posés ? C'est à l'évidence un domaine où les recherches en intelligence artificielle trouvent un important champ d'applications.

Chapitre IV

Techniques et méthodologie expérimentales

IV.1. Introduction

Notre étude consiste à valoriser deux sortes de déchets naturels : la première appartient à la famille des crustacés marins, il s'agit des carapaces des crevettes tandis que la deuxième constitue une source importante de fibres végétales c'est la paille de blé. L'objectif principal de cette partie expérimentale est :

- L'obtention du matériau lignocellulosique et de la chitine à partir des sources citées (par traitement préliminaire, déminéralisation et déprotéinisation).
- L'obtention du chitosane par la desacétylation de la chitine.
- L'utilisation des trois biopolymères séparément comme adsorbants des ions de cuivre et de chrome par le mécanisme de biosorption,
- L'étude cinétique puis l'établissement des isothermes d'adsorption.
- L'étude de l'influence des paramètres opératoires intervenants (le pH, la température, la concentration initiale en métal, le traitement de desacétylation de la chitine, le traitement chimique de la paille de blé et la granulométrie des fibres lignocellulosique).
- L'étude thermodynamique du phénomène mis en jeu.
- La modélisation des résultats d'adsorption obtenus par des modèles empiriques très fameux : Langmuir, Freundlich, Redlish-peterson et un modèle hybride proposé.
- Modélisation par réseaux de neurones artificiels de l'adsorption de quelques métaux lourds sur une variété de déchets naturels, où les valeurs expérimentales sont recueillies à partir des travaux antécédents.
- Utilisation de réseaux neuronaux pour la modélisation de l'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivés désacétylées, ainsi que la prédiction de l'influence des paramètres opératoires
- L'exploitation d'une technique ANFIS qui recombine les réseaux de neurones avec la logique floue pour la prédiction de la capacité d'adsorption de la chitine et ses dérivés désacétylées et du matériau lignocellulosique ainsi que l'effet des paramètres physicochimiques intervenants.

IV.2. Matériels et méthodes

IV.2.1.Obtention de la chitine

La chitine dans son état naturel se trouve liée aux protéines et aux sels minéraux, donc avant d'être prête à l'usage, sa source choisie doit subir des traitements appropriés.

Les carapaces de crevette une fois lavées soigneusement, séchées ensuite à 60°C puis broyées à l'aide d'un moulin à café ; une poudre très fine, poussiéreuse de couleur rouge brique est ainsi obtenue. Cette dernière contient 15 à 20% de chitine, 25 à 40% de protéine et 40 à 55% de carbonate de calcium(Desbrieres, 2002).

Pour extraire la chitine plus ou moins pure, il faut que la poudre mère subisse les traitements suivants :

- Lavage, séchage et broyage le plus fin possible.
- Déminéralisation par traitement à l'acide chlorhydrique dilué (la chitine contient environ 30 à 35% de matière minérale).
- Déprotéinisation par voie chimique ou enzymatique.

IV.2.1.1. Traitement préliminaire

Après avoir effectué des lavages successifs (cinq à six fois), puis récupération à chaque fois de la poudre en utilisant la décantation ainsi que la filtration en utilisant un papier filtre de Wattman N°1, la poudre est mise à l'étuve à 60°C pendant 24 heures pour éviter toute trace d'eau déminéralisée utilisée au cours du lavage. Le résultat de ces opérations est une poudre de 83.6 g (figure IV.1) qui va subir par la suite les opérations de déminéralisation et de déprotéinisation.

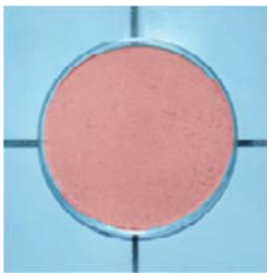


Figure IV.1: Poudre obtenue après le deuxième traitement préliminaire

IV.2.1.2. Déminéralisation

Le meilleur agent déminéralisant (décalcifiant) est l'acide chlorhydrique (HCl) à faible concentration vue les réactions dans lesquelles il peut faire partie en cas d'existence de sels minéraux (équations (IV.1) et (IV.2)),

$$HCl \rightarrow H^{+} + Cl^{-} \qquad (IV.1)$$

$$Cl^{-} + K^{+} \rightarrow KCl \qquad (IV.2)$$

Ainsi que pour Na^{+}, Ca^{+}, Mg^{2+}, Br^{+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}.

Pour déminéraliser la chitine obtenue, les traitements suivants sont effectués : mélange à l'HCl, lavage, neutralisation, filtration et séchage.

IV.2.1.2.1. Mélange à l'acide chlorhydrique à 7 %

Un volume de 100 ml d'HCl dans un becher est soumis à une agitation d'une vitesse de 480tr/min, puis on rajoute 30 gr de la poudre de chitine.

IV.2.1.2.2. Lavage et filtration

Pour éliminer les sels formés, une quantité d'eau est ajoutée afin de les dissoudre et par la suite la solution est filtrée, en ce moment des fragments solides ont été observés attachés au barreau magnétique d'agitation.

IV.2.1.2.3. Variation du pH au cours du traitement

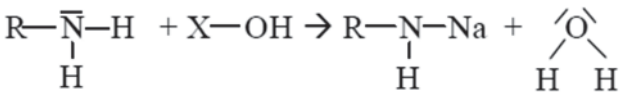
À l'aide d'un pH mètre, la mesure du pH est effectuée après chaque passage afin de prouver le pouvoir de déminéralisation d'HCl sur la poudre de chitine.

IV.2.1.2.4. Neutralisation avec NaOH 7 %

Dans le but d'éliminer l'excès d'HCl tout en vérifiant la quantité d'HCl réagissant avec les éléments minéraux existants après le troisième passage, la neutralisation de la poudre diluée est faite dans un volume V_1 (V_1 = 100 ml) avec une solution faible de NaOH à C_2=7 %.

IV.2.1.3. Déprotéinisation

Afin d'éliminer toute trace de protéines qui peut exister dans la chitine, cette dernière doit subir un traitement avec une base. Vue l'effet de dénaturalisation d'une base sur les protéines quelques soit leurs natures selon l'équation (IV.3) appelée équation de déshydratation des protéines :



(IV.3)

La soude NaOH à faible concentration a été choisie pour réaliser ce traitement vue la disponibilité et les risques mineurs qu'elle peut provoquer.

Les mêmes étapes du traitement de déminéralisation ont été suivies en procédé de déprotéinisation (mélange au NaOH, lavage, neutralisation, filtration et séchage) tout en vérifiant la présence d'un paramètre très important lors du mélange poudre-NaOH, il s'agit de la température qui ne doit pas dépasser 80°C vue la dénaturation des protéines au-delà de cette température.

IV.2.2.Obtention de chitosane par desacétylation de la chitine

Afin d'obtenir le chitosane, la chitine doit subir un traitement de désacétylation qui consiste à enlever les groupements acétyles liés à l'azote (figure IV.2).

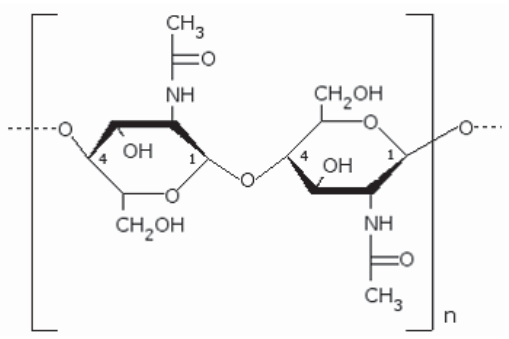


Figure IV.2 : Structure moléculaire de la chitine

La désacétylation est une étape délicate. Les techniques de désacétylation font appel à des étapes d'hydrolyse basique, mais des conditions expérimentales trop agressives pour la macromolécule peuvent entraîner une forte dépolymérisation. Il existe ainsi des procédés de désacétylation de la chitine en milieu soude concentrée en présence de solvants miscibles à l'eau tels que le propanol ou l'acétone. Ces solvants réduisent la dépolymérisation et rendent possible son utilisation industrielle. À titre de comparaison, les trois méthodes de désacétylation vont être expliquées et encore appliquées par la suite.

IV.2.2.1. Méthodes de désacétylation

IV.2.2.1.1. Barbotage avec source d'azote

La chitine est immergée dans une solution de NaOH à un pourcentage massique de 40% (une proportion de 1 g de chitine dans 26 ml de NaOH à été vérifiée). Le mélange est mis dans une atmosphère d'azote N_2 avec chauffage à 80°C et agitation pendant 1.5 heures. La solution est par la suite filtrée, rincée jusqu'à pH neutre avec de l'eau pure, puis avec un mélange de méthanol (à 25%) et d'acétone (à 25%). Après une bonne filtration, la poudre est mise dans l'étuve à 60°C pour la préparer à un deuxième passage.

IV.2.2.1.2. Desacétylation hétérogène

Un gramme de chitine est ajouté à 26 ml de NaOH à 50% à une température de 90°C pendant 30 heures avec agitation occasionnelle, un lavage avec l'acétone à 25% est effectué 4 à 5 fois.

IV.2.2.1.3. Desacétylation homogène

Avec une proportion de 1 g de chitine dans 26 ml de NaOH, la chitine est mélangée avec la soude à 35% en présence d'un volume d'acétone à 25 % et d'éthanol à 25%. Le mélange subit un chauffage à 120°C et une agitation pendant 3 heures. Le rinçage est effectué avec de l'eau distillée (30 ml) plus l'acétone (70 ml).

IV.2.2.2. Caractérisation physicochimique du chitosane synthétisé

Avant d'entamer l'étude de la biosorption (adsorption par des produits naturels), il est nécessaire de déterminer les caractéristiques physico-chimiques du chitosane synthétisé (chitine désacétylée durant 26 jours). A cet effet plusieurs analyses sont effectuées pour caractériser ce polymère, dont les détails de chaque technique analytique sont donnés ci-après (Pharmacopée, 2000).

IV.2.2.2.1. Aspect général

L'aspect général du chitosane est une poudre fine poussiéreuse jaunâtre

IV.2.2.2.2. Masse spécifique réelle

Le chitosane comme toute autre poudre fine tend à emprisonner l'air dans ces pores, et pour déterminer la masse spécifique réelle du chitosane, la méthode suivante est proposée :

- Un pycnomètre taré à vide puis pesé contenant une quantité de chitosane de masse *m* taré ensuite de nouveau et pesé après avoir ajouté le méthanol jusqu'à remplissage (m_1).
- D'autre par le pycnomètre rempli du méthanol et pesé (m_2) et on utilise la relation (IV.4) suivante.

$$\rho_{réelle} = \frac{m\rho_{meth}}{m_2 - m_1} \quad \text{(IV.4)}$$

Avec
$\rho_{réelle}$: La masse spécifique réelle du chitosane (g/cm^3).
ρ_{meth}: La masse volumique du méthanol (0.792g/cm^3).

IV.2.2.2.3. Masse volumique apparente

Une éprouvette lavée et séchée contient une masse et volume correspondant de chitosane, la masse spécifique est donnée par la relation (IV.15),

$$\rho_{app} = \frac{m}{V} \quad \text{(IV.5)}$$

Avec,

m : Masse de chitosane,

V : Volume correspondant du chitosane,

ρ_{app} : Masse spécifique apparente du chitosane (g/ml).

IV.2.2.2.4. Volume poreux total

Le volume poreux total peut être calculé par la relation (IV.6)

$$V_{pt} = \frac{1}{\rho_{app}} - \frac{1}{\rho_{réel}} \quad \text{(IV.6)}$$

IV.2.2.2.5. Porosité

La porosité peut être calculée par la relation (IV.7) suivante,

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} \quad \text{(IV.7)}$$

Une éprouvette graduée remplie de chitosane jusqu'à un volume de 2.5 ml correspondant à une masse M_1. Un volume de méthanol est ajouté jusqu'à 3.5 ml (V_{total}) puis on note la masse M_2 on calcule ε par l'équation (IV.8):

$$\varepsilon = \frac{V_{vide}}{V_{total}} = \frac{\dfrac{M_2 - M_1}{\rho_{meth}} - V_{exp}}{V_{total}} \quad \text{(IV.8)}$$

Avec,

V_{exp}= 3.5-2.5 = 1ml.

M_1: La masse du chitosane qui peut remplir 2.5 ml,

M_2: La masse totale qui correspond à 3.5 ml,

IV.2.2.2.6. Humidité (teneur en eau)

Le chitosane de masse m_0 est mise à l'étuve à 60°C séché pendant 3 à 5 heures jusqu'à l'obtention d'une masse constante m_1, l'humidité est donnée par la relation(IV.9),

$$H = \frac{m_0 - m_1}{m_1} \tag{IV.9}$$

IV.2.2.2.7. Surface spécifique moyene

La surface spécifique est calculée par la formule (IV.10)

$$a = \frac{3}{\rho_{réelle} \times r} \tag{IV.10}$$

Avec $\rho_{réelle}$ est la masse spécifique réelle calculée précédemment et r le rayon de la particule solide de la poudre de chitosane.

IV.2.2.2.8. Point de fusion

La fusion est le passage d'un corps de l'état solide vers l'état liquide. Pour une substance constituée d'atomes ou molécules tous identiques, la fusion s'effectue à température constante dite point de fusion. La température de fusion d'un corps pur, appelée " point de fusion ", est une constante qui dépend très peu de la pression (contrairement à la température d'ébullition).En utilisant un fusiomètre automatique, on détermine à quelle température le chitosane se carbonise.

IV.2.2.2.9. Degré de désacétylation

Ce paramètre influe sur toutes leurs propriétés physico-chimique du polymère (masse moléculaire, viscosité, solubilité,...) et apparaît donc comme le plus important. La technique qui semble la plus adoptée pour une caractérisation rapide est la spectroscopie infrarouge qui permet en outre de travailler sur des échantillons solides (Baskar et Sampath Kumar, 2009; Sabnis et Block, 1997). Le degré de désacétylation peut être déterminé à l'aide des relations empiriques (IV.11) et (IV.12).

Pour la chitine,

$$A_{1320}/A_{3450}=0.03148+0.0226DA \tag{IV.11}$$

Pour le chitosane

$$A_{1320}/A_{1420}=0.03822+0.03133DA \tag{IV.12}$$

Où,
DA: Le degré d'acétylation, DA=100-DDA.
DDA: Le degré de désacétylation.
A_{1320}: L'absorbance dans la longueur de 1320 nm.
A_{3450}: L'absorbance dans la longueur de 3450 nm.
A_{1420}: L'absorbance dans la longueur de 1420 nm.

IV.2.2.2.10. Solubilité

Le chitosane sous forme d'amine libre est insoluble dans l'eau, les acides concentrés, les bases et les solvants organiques. Ce sont ses propriétés acido-basiques qui permettent une dissolution facile. En effet, il est soluble dans les acides dilués grâce à la protonisation de ses groupes amines suivant l'équation d'équilibre(IV.13),

$$-NH_3^+ + H_2 \Leftrightarrow -NH_3 + H_3O^+ \qquad (IV.13)$$

IV.2.2.2.11. Analyse des oses

À l'aide d'une hydrolyse les oligosaccharides peuvent être séparés et identifiés, mais vu les moyens non disponibles, une chromatographie sur couche mince est sélectionnée dans le but d'identifier la nature de sucre qui participent comme éléments structuraux dans la molécule de chitosane.

Principe de la chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince est une technique de séparation dans laquelle une phase stationnaire, constituée d'un matériau approprié, et répandue en une couche mince et uniforme sur un support (plaque) de verre, de métal ou de plastique. Des solutions d'analytes sont appliquées sur la plaque avant le développement. La séparation repose sur le mécanisme d'adsorption, de partage ou d'échange d'ions ou sur des combinaisons de ces mécanismes et elle s'effectue par migration (développement) de solutés (solution d'analytes) dans un solvant ou un mélange de solvants appropriés (phase mobile) à travers la couche mince (phase stationnaire).

Mode opératoire de la chromatographie sur couche mince

- Un mélange de 8 ml d'H_2O + 12 ml de méthanol.
- Dissolution de poudre puis remplissage jusqu'à un volume de 20ml.
- Les témoins :
  - Témoins (a) : dissolution du glucose (a_1), lactose (a_2), saccharose (a_3) et fructose (a_4) dans le même mélange précédent (eau+méthanol) et compléter jusqu'à 20 ml.
  - Témoins (b) ; dissolution de
    - 10 g de glucose
    - 10 g de fructose
    - 10 g de lactose
    - 10 g de saccharose

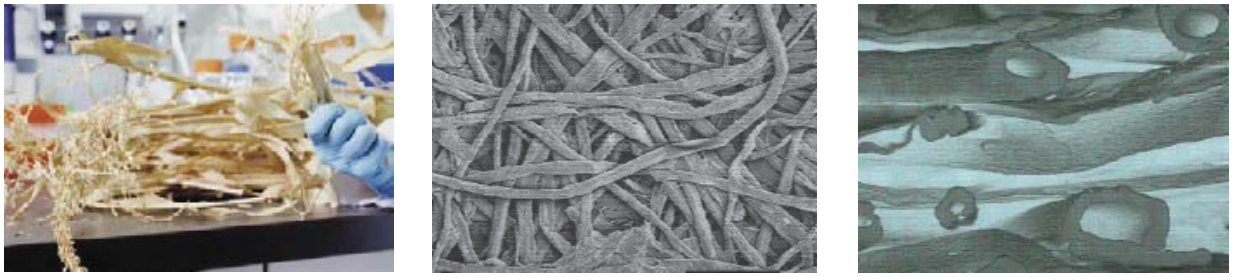
- Déposer 2ml de chaque solution et sécher soigneusement les dépôts développés sur un parcours de 15 cm avec 10 volumes d'eau+15 volumes de méthanol+25 ml d'acide acétique anhydre +50ml de chlorure d'éthylène
- Sécher la plaque dans un courant d'air chaud.
- Répéter le développement en renouvelant la phase mobile.
- Sécher encore la plaque.
- Pulvériser uniformément une solution de 0.5 g de thymol dans une solution de mélange de 5 ml d'acide sulfurique et 95 ml d'alcool.
- Chauffer à 130°C pendant 10 min.

Révélation

La tache principale du chromatogramme obtenue avec la solution à examiner est semblable quant à sa position, sa coloration et ses dimensions à celle obtenue avec la solution témoin (glucose). L'essai n'est valable que si le chromatogramme obtenu avec la solution témoin (b) présente 4 taches nettement séparées. Les quatre taches sont obtenues séparément du témoin (b) alors que le témoin (a) ne donne qu'une seule tâche qui correspond au sucre spécifique.

IV.2.3.Obtention des fibres lignocellulosiques

La paille de blé est une source très importante de fibre de cellulose (Figure IV.13), elle est considérée comme un déchet de l'agriculture qui possède un intérêt important dans l'élevage des animaux, cette matière peut être exploitée comme un matériau lignocellulosique naturel susceptible de fixer les métaux lourds au biopolymère de la cellulose.



Paille de blé *image microscopique(x100)* *image microscopique(x400)*

Figure IV.3: Structure fibrillaire de la paille de blé

IV.2.3.1. Traitement préliminaire de la paille de blé

IV.2.3.1.1. Mise en poudre

La paille de blé a été lavée avec de l'eau déminéralisée, séchée à l'air libre pendant plusieurs jours (3 à 5 jours) ensuite mise à l'étuve à 60°C afin d'être soigneusement coupée à l'aide d'une paire de ciseaux puis broyée en utilisant un moulin électrique. À ce stade les impuretés solides solubles sont éliminées ce qui permet à l'eau de diffuser dans les pores.

IV.2.3.1.2. Granulométrie

La poudre de paille de blé a été soumise à une opération de tamissage ou elle a été séparée en cinq classes de diamètres :(<250µm, >250µm, >500µm, 750>µm et >850µm).

IV.2.3.2. Activation chimique du matériau lignocellulosique

Les différentes classes du polymère ont subi séparément des traitements chimiques dans le but d'activer leurs sites avant de les mettre en contact avec les solutions ioniques. Chaque échantillon a été divisé en trois catégories dont deux sont traitées comme suit :

IV.2.3.2.1. Traitement par $H_2 SO_4$

Le premier traitement consiste à mettre en contact l'échantillon avec une solution (0.2N) H_2SO_4 pendant 8 heures sous une agitation continue (agitateur CTIP, Italie, 125 tr/min), rincé avec de l'eau déionisée jusqu'à un pH 6.5 et séché à 60°C. Le produit obtenu est appelé "H-sorbant".

IV.2.3.2.2. Traitement par $Ca(OH)_2$

La moitié de H-sorbant a été soumise avec une solution 0.25 g/L $Ca(OH)_2$ pendant 08 heures sous une agitation continue et rincée à l'eau déionisée jusqu'à pH 7 (pH mesuré par un pH-mètre) et séchée à 60°C. Le produit obtenu est appelé "Ca- sorbant". Le troisième échantillon non traité est appelé " NT-sorbant". À ce stade la paille de blé sous ses trois formes non traitées NT-adsorbant, H-adsorbant, et Ca-adsorbant est prête pour les tests de biosorption du cuivre et du chrome.

IV.2.3.3. Caractérisation physicochimique des fibres lignocellulosiques

Les fibres lignocellulosiques ont subi des analyses pour une même caractérisation physico chimique que le chitosane dans une étude précédente (Aspect général, masse spécifique réelle, masse spécifique apparente, volume poreux total, porosité et humidité (teneur en eau)).

IV.2.4.Préparation des solutions aqueuses de cuivre et de chrome

D'autre part, les solutions aqueuses de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ sont utilisées en tant que sources des ions de Cu(II) et de Cr(VI) respectivement. Études expérimentales de l'adsorption du cuivre et du chrome par les différents biosorbants

IV.3. Études expérimentales de l'adsorption du cuivre et du chrome par les différents biosorbants

IV.3.1.Méthodes d'analyse et de révélation

Avant de commencer les tests de mesure, il faut savoir que deux méthodes d'analyse ont été utilisées pour la mesure des taux d'adsorption : l'absorption atomique (Spectrophotomètre d'absorption atomique AA800, USA) pour quelques échantillons et la spectrophotométrie UV-Visible (UV-visible spectrophotomètre Perkin-Elmer 550) pour la majorité des échantillons. Les ions métalliques comme ils ne sont pas des produits organiques doivent être détectés dans le visible. Cependant, le dosage par UV-Visible est indirect car il ne peut pas être réalisé que par le biais d'une réaction de coloration appropriée.

D'après la littérature, l'ion de cuivre peut former un complexe avec l'indicateur incolore celui du "Sodium diethyldithyocarbonate". Le complexe est coloré "jaune" et absorbe la lumière à

une longueur d'onde de 470 nm (Nordberg, 2007). Pour l'ion de $Cr_2O_7^{2-}$, il forme un complexe avec l'indicateur rouge du diphenylcarbozide, le complexe a une couleur violette et absorbe la lumière à une longueur d'onde de 540 nm (Meink *et al.*, 1977; Ullmann's, 2011).

Le dosage pourra se faire par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage couvrant une plage de concentration de 1 à 1000mg/L en tenant compte que les spectres d'absorption UV-visible sont élaborés pour des solutions diluées de l'ordre de 10mg/L, c'est-à-dire que la concentration qui va être choisie est de quelques dizaine de milligrammes par litre. Il est à noter que même si le solvant choisi est l'eau, il faut éliminer dans chaque mesure l'adsorption de l'indicateur à l'état pur.

IV.3.2.Protocole expérimental d'adsorption en mode batch

L'adsorption des ions Cu(II) and Cr(VI) est étudiée en mode batch. Les différents biopolymères préparés précédemment sont mis séparément en contact avec les solutions ioniques de sulfate de cuivre et de bichromate de potassium avec un rapport massique de 250 mg de biopolymères pour 250 ml de solution ionique, le mélange s'effectue dans des Erlenmeyers placés dans un agitateur (GFL modèle 1083) à température et pH bien définies. La concentration initiale des métaux lourds en solution est égale à 19.92 mg/L de cuivre correspondant à une concentration de 50mg/ml en sulfate de cuivre et à 15.00 mg/L de bichromate correspondant à une concentration de 20 mg/L en bichromate de potassium.)

IV.3.3.Étude de la cinétique d'adsorption

L'expérience pour chaque échantillon de biosorbant va durer une heure, au cours de cet intervalle de temps des prélèvements de la solution ionique vont être effectués à (t=03.0, 05.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0, 30.0, 35.0, 40.0, 45.0, 50.0, 55.0, 60.00 et 75.0 min). Ces prélèvements sont filtrés pour être analysés afin de déterminer leur concentration, en injectant ces valeurs dans les courbes d'étalonnage, on obtient des valeurs qu'on appellera C_i. Les échantillons prélevés pour l'analyse ne sont pas retournés aux Erlenmeyers. Par conséquent, la quantité adsorbée de l'ion par unité de masse de l'adsorbant q_i(mg/g), à l'instant t est calculé par l'équation(IV.14).

$$q_i = \frac{C_0 V_0 - C_i V_{i-1}}{m} \qquad \text{(IV.14)}$$

Où C_0 et C_i (mg/L) sont les concentrations de Cu(II) ou Cr(VI) initiales et au temps t, respectivement ; V_0(L) est le volume initial de la solution d'ions ; V_{i-1}est le volume en contact avec de l'adsorbant avant de prendre le dernier échantillon, et m(g) est la masse de la paille de blé ajouté aux Erlenmayers.

IV.3.4. Étude des modèles cinétiques correspondants

Les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle d'Elkovich ont été appliqués pour déterminer le mécanisme d'adsorption. L'équation du pseudo-premier ordre est donnée par l'équation(IV.15).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_1}{q_e t} + \frac{1}{q_e} \quad \text{(IV.15)}$$

Où K_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min-1), q_e et q_t (mg/g) sont les quantités d'ions métalliques adsorbées à l'équilibre et à l'instant t(min), respectivement. La valeur de $1/q_t$ est calculée à partir des résultats expérimentaux et comploté contre 1/t (min^{-1}).

La forme linéaire de l'équation pseudo-second ordre peut être écrite comme l'équation(IV.16)
.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{(IV.16)}$$

Où K_2 est constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (min^{-1}), le taux d'adsorption peut être contrôlé par la diffusion intraparticulaire ou les étapes d'interaction.

IV.3.5.Étude paramétrique

L'adsorption est parfois difficile à interpréter car elle est influencée par de nombreux facteurs, parmi lesquels le pH, la température, la concentration initiale en métal, le degré de désacétylation, le traitement chimique et la granulométrie dont une étude détaillée a été réalisée.

IV.3.5.1.1. Influence du pH

Plusieurs expériences d'adsorption ont été réalisées à différentes valeurs de pH de 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5 et 8.0 à la température ambiante en agitant 250 mg de biosorbant avec 250 ml d'une solution d'ions métalliques pour un temps optimal (optimisé précédemment dans l'étude cinétique) à une vitesse d'agitation de 150 tours par minute fixe. L'ajustement du pH a été effectuée dans un appareil de mesure de pH en utilisant une solution 1 M de HCl ou de NaOH 1M.

IV.3.5.1.2. Influence de la température

En plus du pH, la température peut aussi influencer l'adsorption des ions métalliques par les différents polymères. Des expériences ont été effectuées en plaçant 250 mg de particules de biosorbant dans une série de flacons contenant 250 ml de solution d'ion métallique à pH = 5. Les flacons ont été placés dans un bain marie tout pour maintenir la température à 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 puis à 60 ° C. Des échantillons ont été prélevés de chaque flacon à des instants choisis et filtrés pour l'analyse. Les données concernant la cinétique d'adsorption à différentes températures vont être exploitées pour déduire les paramètres thermodynamique du phénomène mis en jeux.

IV.3.5.1.3. Étude des paramètres thermodynamiques

En se basant sur le concept fondamental de la thermodynamique, et en supportant l'idée que la réaction est dans un système isolé, le système d'énergie ne peut pas être gagné ou perdu et

le changement d'entropie est la seule force de conduite. Dans le but de rentrer à l'intérieur du mécanisme qui provoque l'adsorption, les variations suivantes : l'énergie libre standard de Gibbs (ΔG^{o}_{ads}), l'enthalpie (ΔH^{o}_{ads}) et l'entropie (ΔS^{o}_{ads}), sont déterminés à partir des graphes de Ln(K_C) en fonction de $1/T$ d'après les équations (IV.17), (IV.18) et (IV.19) (Reddad, Gerente, Andres et Le Cloirec, 2002).

$$K_C = \frac{X_e}{C_i - X_e} \qquad \text{(IV.17)}$$

Où K_C: Constante d'équilibre.

X_e: Concentration du soluté adsorbé dans la paille de blé (mg/L).

C_i: Concentration initiale (mg/L).

$$\Delta G^{o}_{ads} = -RT \operatorname{Ln} K_C \qquad \text{(IV.18)}$$

$$\operatorname{Ln} K_C = \frac{\Delta S^{o}_{ads}}{R} - \frac{\Delta H^{o}_{ads}}{RT} \qquad \text{(IV.19)}$$

où R=8.314 J/mol est la constante des gaz.

IV.3.5.1.4. Influence du traitement de desacétylation de la chitine

Pour voir comment le traitement de désacétylation améliore le pouvoir d'adsorption de la chitine, des expériences d'adsorption ont été réalisées à chaque stade de ce traitement : après 2j, 8j, 16j et 26j et les résultats sont comparés avec ceux de la chitine.

IV.3.5.1.5. Influence de la taille des particules d'adsorbant

Le traitement granulométrique de la paille de blé a donné 6 classes de diamètres (<250µm, >250µm, >500µm, >750µm, >850µm) pour étudier l'effet de la granulométrie (diamètres des particules) sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été réalisées en agitant 250 ml d'une solution d'ions métalliques dans une série de flacons contenant séparément les cinq tailles différentes des fibres tamponnée à pH=5. Des échantillons sont prélevés à un moment optimisé précédemment et filtrés pour l'analyse de la concentration du métal résiduel en solution.

IV.3.5.1.6. Influence du traitement chimique des fibres lignocellulosiques

Comme cité précédemment, la paille de blé a été activée par un traitement acide et alcalin. Pour évaluer l'effet de ces traitements sur la capacité des fibres lignocellulosiques à éliminer les métaux lourds, les trois formes suivantes : NT-adsorbant, H-adsorbant et Ca-adsorbant ont été placés dans une série de trois Erlenmeyers. Puisque le pH a une influence significative sur la force ionique, il a été jugé intéressant de réaliser chaque série d'Erlenmeyers à des pH différents (de 2 à 5).

IV.4. Isothermes d 'adsorption

Pour chaque système adsorbat-adsorbant, les isothermes d'adsorption à température ambiante ont été établis en présentant la concentration de l'ion adsorbé dans la phase solide (biosorbant) appelée C_{ads}(mg/g), en fonction de la concentration en ion à l'équilibre dans la solution notée C_{eq} (mg/L), l'expression de C_{ads} est donnée par l'équation (IV.20),

$$\frac{X}{M} = C_{ads} = \frac{\left(C_{int} - C_{eq}\right)}{m} V \qquad \text{(IV.20)}$$

Avec V : Volume de la solution ionique (L).

M : Masse du biosorbant (g).

IV.5. Modélisation empirique des isothermes d'adsorption

Afin de trouver un modèle représentatif de l'adsorption par les différents polymères, les modèles mathématiques qui correspondent à l'isotherme de type I de Langmuir, Freundlich, Redlish-Peterson et un modèle hybride proposé ont été appliqués.

IV.5.1.Modèle de Langmuir

Lorsque l'adsorption se produit en une seule couche, dans des sites d'adsorption qui ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site (formation d'une monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées, nous avons donc l'un des modèles d'isothermes les plus connus, celui de Langmuir dont l'expression est donnée par l'équation (IV.21) (Suzuki, 1990).

$$C_{ads} = \frac{K_L C_{eq}}{1 + bC_{eq}} \qquad \text{(IV.21)}$$

Avec C_{ads}: Quantité d'ions adsorbée par unité de masse (mg/g).

C_{eq}: Concentration de l'ion en solution à l'équilibre.

K_L: Constante de Langmuir.

$C_{max}=K_L/b$: Quantité maximale d'ions adsorbée sur un gramme de polymère.

IV.5.2.Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est bien adaptée pour décrire l'équilibre en phase aqueuse, sa formule empirique est donnée par l'équation(IV.22). La linéarisation des modèles de Langmuir et de Freundlich en utilisant la méthode des moindres carrés (Karris, 2004) et à l'aide d'un programme Matlab (Annexe) nous permet de déduire leurs paramètres, ainsi les C_{max} et les MSR (Mean Sum Résiduals) qui a comme expression la formule (IV.15) (Monier, Ayad, Wei et Sarhan, 2010).

$$\frac{X}{M} = C_{ads} = PC_{eq}^{\frac{1}{n}} \qquad \text{(IV.22)}$$

Le modèle de Langmuir suppose que la surface du biosorbant est homogène. Cependant, l'isotherme de Freundlich est une indication de l'hétérogénéité de l'adsorption.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_i - \hat{y}_i\right)^2} \quad \text{(IV.23)}$$

Où N est le nombre des données testées, y_i est la $i^{ème}$ sortie souhaitée et $\hat{y}_i$ est la $i^{ème}$ sortie prévue à partir du modèle.

IV.5.3.Modèle de Redlich–Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson (Redlich et Peterson, 1959) est un modèle hybride combinant les deux isothermes de Langmuir et de Freundlich. Il intègre trois paramètres dans une équation empirique. Le modèle a une relation linéaire avec la concentration dans le numérateur et d'une fonction exponentielle dans le dénominateur. Pour représenter l'équilibre d'adsorption sur une large gamme de concentration, un tel modèle peut être appliqué dans des systèmes homogènes ou hétérogènes du fait de sa polyvalence (Gimbert, Morin-Crini, Renault, Badot et Crini, 2008). Typiquement, une procédure de minimisation est adoptée dans la résolution des équations en maximisant le coefficient de corrélation entre les points de données expérimentales et les prédictions du modèle théorique en utilisant des programmes Matlab. À la limite, il s'approche de modèle de Freundlich à une concentration élevée, et à la limite de concentration faible il est conforme de l'état idéal de Langmuir. La formule empirique de modèle de Redlich-Peterson est donnée par l'équation(IV.24).

$$C_{ads} = \frac{K_R C_{eq}}{1 + a_R C_{eq}^{g}} \quad \text{(IV.24)}$$

L'équation (IV.25) donne une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption du cuivre et du chrome, un autre modèle hybride qui combine les modèles de Langmuir et Freundlich.

IV.5.4.Modèle Hybride

Pour une meilleur compréhension du phénomène d'adsorption mis en jeu par les différents biosorbants dans cette étude, un autre modèle hybride qui combine aussi les deux modèles de Langmuir et de Freundlich est proposé et l'équation (IV.25) le présente :

$$C_{ads} = \frac{K_H C_e^{\frac{1}{nH}}}{1 + b_H C_e^{\frac{1}{nH}}} \quad \text{(IV.25)}$$

Avec K_H et b_H sont des constantes du modèle.

IV.6. Analyse par FTIR des biosorbants durant les traitements chimiques, avant et après la biosorption

L'analyse des spectres FTIR nous permet d'identifier et de confirmer la présence des groupes caractéristiques de chaque polymère, la modification chimique du polymère si elle est

effectuée peut apparaître par une simple comparaison avec le spectre original en se basant sur les données théoriques concernant le mode vibrationnel de quelques groupes chimique (Annexe). Le spectrophotomètre utilisé est le FTIR Shimadzu 8400.

IV.7. Étude morphologique des biosorbants obtenus durant les traitements chimiques, avant et après la biosorption

En plus de l'analyse spectrale, nous avons également réalisé quelques micrographies sur la modification éventuelle de la texture de ces biopolymères avant et après la biosorption en utilisant le microscope électronique Quanta 200 I.1.

IV.8. Prédiction de la cinétique d'adsorption des ions métalliques et de l'effet des paramètres opérationnels en utilisant les réseaux de neurones artificiels et les systèmes neuroflous

IV.8.1. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) par des déchets naturels en utilisant le modèle neuronal

Un réseau de neurone artificiels est synthétisé pour prédire le taux d'adsorption des différents métaux par unité de masse d'adsorbant en utilisant comme outil de conception "Neural Network Toolbox de MATLAB®" où une base de données expérimentale est recueillie et exploitée à partir de plusieurs travaux de recherches pour fournir une grande base de données pour l'apprentissage, le test et la validation pour le modèle neuronal établi.

La base de données collectée est choisie dans le but d'explorer l'effet de l'interaction de huit paramètres qui sont notamment le pH, la température, la concentration initiale du métal, le rapport massique adsorbant/ion métallique, le temps de contact, la vitesse d'agitation, la force ionique et le poids de l'adsorbant en mettant en œuvre les permutations de variables au sein de leur gamme sélectionnée.

IV.8.1.1. Collection de base de données

Les données concernant les quantités adsorbées des métaux ou du pourcentage d'adsorption pour cinq couples adsorbant/ion métallique sont regroupées après avoir été récoltées à partir des études expérimentales tirées de la littérature. Les cinq différents couples sélectionnés sont :

- Couple 1 : Déchets de céréales carbonisés/Cuivre (WCC/Cu) (Jeon, 2011).
- Couple 2 : Biomasse Méditerranéenne (Posidonia oceanica (L) DELILE)/Chrome (MB/Cr) (Ncibi, Mahjoub et Seffen, 2008).
- Couple 3 : Charbon actif/Plomb (AC/Pb) (Boulkrah, 2008)).
- Couple 4 : Noyau d'olive/Nickel (OK/Ni) (Fiol *et al.*, 2006).
- Couple 5 : Pulpe d'olive/Nickel (OP/Ni) (Gharaibeh, Abu-el-sha'r et Al-Kofahi, 1998).

IV.8.1.2. Sélection des entrées et des sorties du modèle neuronal

Les différents facteurs qui peuvent influencer la biosorption sont : la vitesse d'agitation, le pH, la température, le temps de contact, la quantité d'adsorbant (biosorbant), la force ionique, le rapport massique adsorbant/métal et la concentration initiale d'ions métalliques. Les

entrées sont les paramètres qui affectent l'adsorption avec effet significatif sur le rendement ou sur la capacité d'adsorption des métaux lourds. Certaines variables sont utilisées comme vecteurs d'entrée pour synthétiser l'ANN tandis que les autres sont maintenues constantes au niveau de leurs valeurs optimales. Toutefois, les sorties sont le rendement d'adsorption (%) et la capacité d'adsorption (mg/g).

IV.8.1.3. Préparation et mise en forme des données

Comme toute modélisation d'ANNs, trois phases sont suivies : l'apprentissage, la test et la phase de validation. Dans chaque phase, une quantité de données est tirée de la base de données d'apprentissage :

- 80% des données pour l'apprentissage ;
- 10% des données pour le test ;
- 10% des données pour la validation.

IV.8.1.4. Normalisation partielle des données

Dans l'apprentissage les données désirées à apprendre pour les sorties sont normalisées afin d'avoir des valeurs dans l'intervalle [-0.9 0.9]. Cette opération évite de tomber dans le problème de saturation lors de l'apprentissage vue que les fonctions d'activation de la couche de sortie sont des tangentes hyperboliques qui ont une sortie limitée dans l'intervalle [-1 1].

IV.8.1.5. Structures des ANNs adoptées

La structure de base d'un ANN multicouches à trois couches est choisie: une couche d'entrée, une couche cachée et une couche de sortie. L'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de Levenberg-Marquardt. Les fonctions d'activation utilisées sont une tangente hyperbolique pour les neurones des deux couches (Figure III.4).

Un ANN (ANN_1) est utilisé pour les couples 1 et 2 et un autre (ANN_2) est utilisé pour les trois couples restants. Chaque ANN a ses entrées appropriées : pH, température (T), concentration de métal initiale (C_{in}), temps de contact (t_c), vitesse d'agitation (V_a), force ionique (I_s) et poids de l'adsorbant (W_a) et une entrée supplémentaire qui est utilisé pour indiquer le couple concerné : WCC/Cu ; MB/Cr ; AC/Pb ; OK/Ni ou OP/Ni. Les architectures des deux ANNs sont données par la figure IV.4.

IV.8.1.6. Apprentissage

Pour la simulation et la validation des ANNs, un ensemble de données expérimentales est conservée pour la phase de test et un autre pour la phase de validation sont considérés pour chaque couple ; pour chaque expérience, les valeurs des variables sont choisies au hasard dans les plages sélectionnées. Le tableau IV.1 donne un résumé sur la structure et les résultats de l'apprentissage des deux ANNs obtenus après une durée de moins d'une minute.

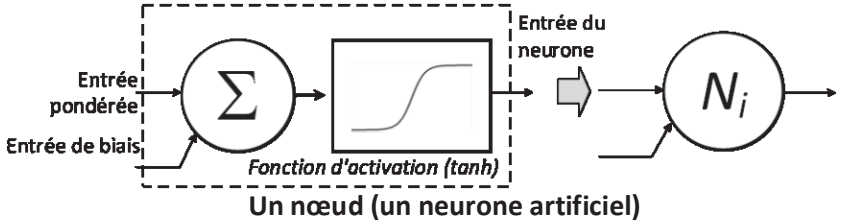
IV.8.1.7. Test et validation

Les résultats après l'évaluation des sorties pour les entrées des données réservées aux tests et validation ont donné un coefficient de corrélation 0.95 et 0.97 respectivement ce qui valide

les deux architectures neuronales synthétisées. Cette étape assure la validation de l'adoptabilité du réseau pour les entrées qui sont hors de l'ensemble de données d'apprentissage.

Tableau IV.1: Description et apprentissage de l'ANN_1 et l'ANN_2.

ANN	Couples	Entrées	Sortie	Nombre de couches cachées	Nombre de neurones de la couche cachée	Nombre des données d'apprentissage	Nombre d'itérations maximal	MSE
ANN_1	WCC/Cu MB/Cr	Couple, T, pH, C_{in}, W_a, t_C	Taux d'adsorption (%)	01	05	246	10 000	2.67×10^{-3}
ANN_2	AC/Pb PK/Ni OP/Ni	Couple, T, pH, C_{in}, W_a, t_C,	Capacité d'adsorption (mg/g)	01	06	120	08 000	6.88×10^{-6}



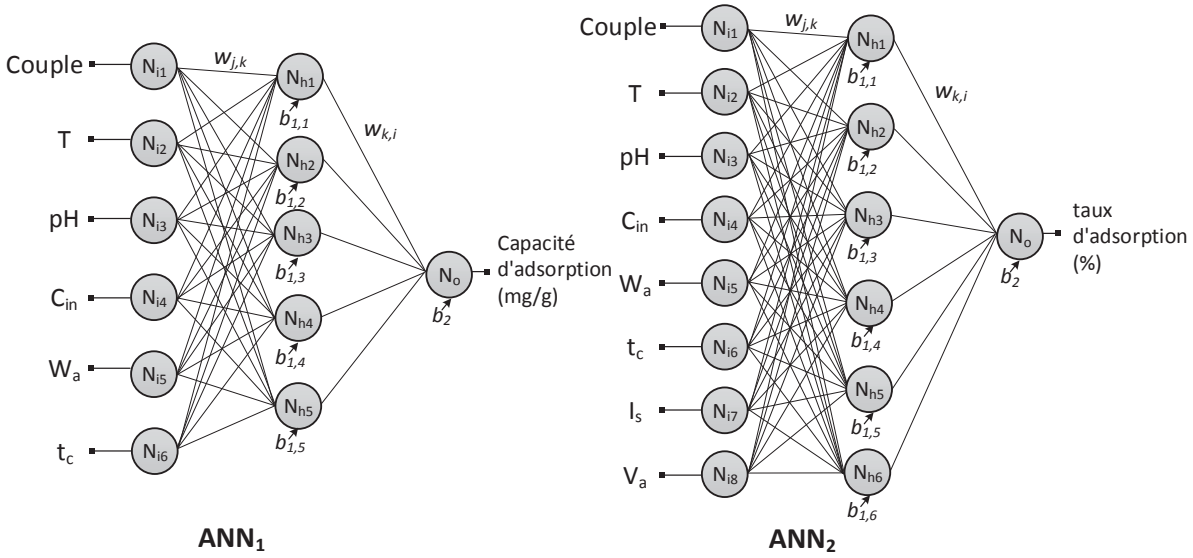


Figure IV.4: Architecture d'ANN_1 et ANN_2.

IV.8.2. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$) par la chitine et ses dérivés désacétylées en utilisant les modèles intelligents d'ANN et ANFIS

IV.8.2.1. Modélisation neuronale

Un réseau de neurones artificiels est utilisé pour prédire le taux d'adsorption de Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ par la chitine et ses dérivés désacétylées. Les données expérimentales obtenues dans notre étude (Chapitre V) sont utilisées pour l'apprentissage.

Les variables opératoires qui sont le pH, la température, la concentration initiale du métal, le

temps de contact et le degré de désacétylation de la chitine sont les entrées de l'ANN, une entrée additionnelle et ajoutée afin de différentier entre les deux métaux car une seule architecture neuronale est utilisée pour la prédiction du taux d'adsorption des deux métaux.

IV.8.2.1.1. Structures de l'ANN adoptée

Une structure multicouche à trois couches est adoptée et l'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de Levenberg-Marquardt. Les fonctions d'activation utilisées sont la tangente hyperbolique pour les neurones des deux couches (Figure IV.5).

Un seul ANN est utilisé pour la prédiction de l'adsorption des deux métaux. L'ANN a cinq entrées appropriées : pH, température, concentration initiale du métal, temps de contact et degré de désacétylation de la chitine et une entrée supplémentaire qui est utilisé pour indiquer le métal concerné (Figure IV.5).

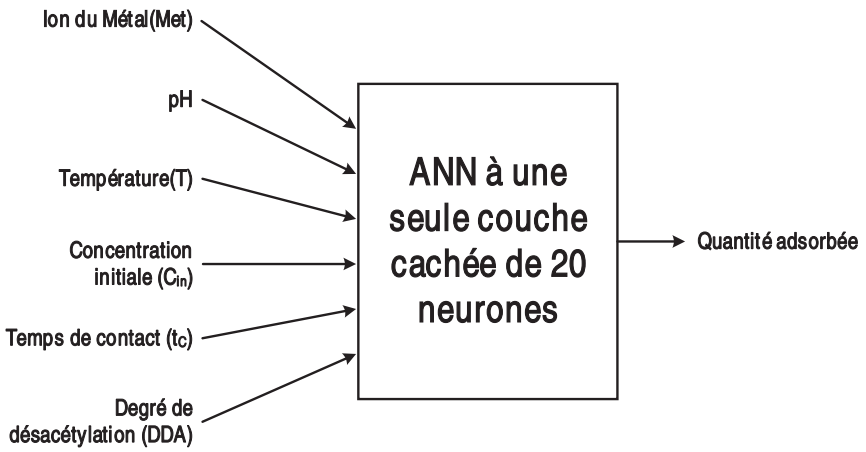


Figure IV.5: Architecture de l'ANN pour la prédiction de l'adsorption du cuivre et chrome par la chitine et ses dérivés

IV.8.2.1.2. Apprentissage

Pour la validation de l'ANN, un ensemble de données expérimentales est conservée pour la phase de test et un autre pour la phase de validation ; pour chaque expérience, les valeurs des variables sont choisies au hasard dans les plages sélectionnées. Le tableau IV.2 donne un résumé sur la structure et les résultats de l'apprentissage de l'ANN après une durée d'environ une minute.

Tableau IV.2: Description et apprentissage de l'ANN.

Entrées	Sortie	Nombre de couches cachées	Nombre de neurones de la couche cachée	Nombre des données d'apprentissage	Nombre d'itérations maximal	MSE
Métal, pH, T, t_C, C_{in}, DDA	Capacité d'adsorption (mg)	01	20	390	1000	5.56×10^{-5}

IV.8.2.1.3. Test et validation

Les résultats après l'évaluation des sorties pour les entrées des données réservées aux tests et validation ont donné un coefficient de corrélation 0.9837 ce qui valide l'architecture neuronale synthétisée.

IV.8.2.2. Modélisation par ANFIS

IV.8.2.2.1. Modélisation par ANFIS

Une architecture neurofloue basée Sugeno développée a six entrées qui correspondent aux paramètres opératoires (pH, la température, la concentration initiale du métal, le temps de contact et le degré de désacétylation de la chitine) et une sortie correspondant à la quantité d'adsorbée, comme c'est illustré par la figure IV.6.

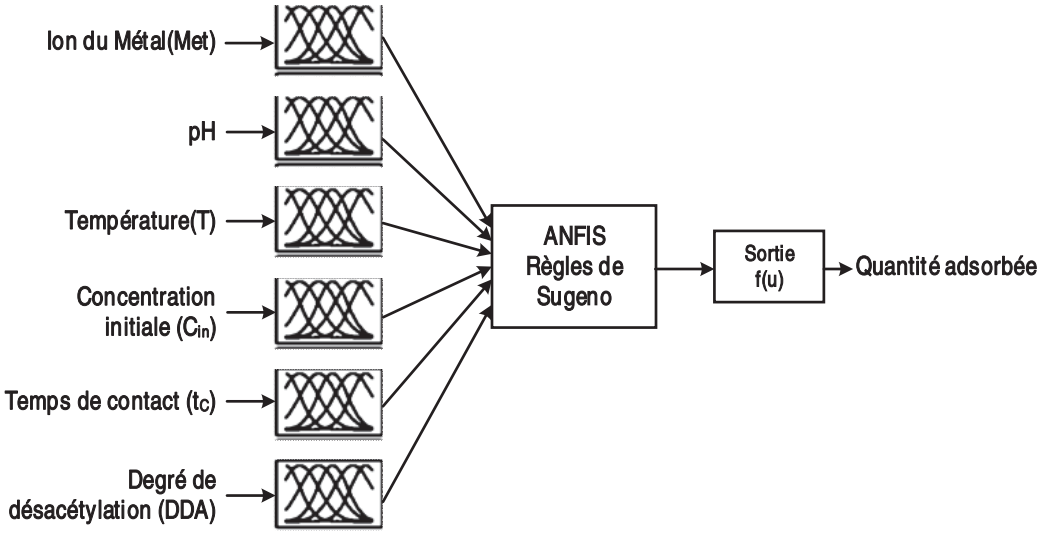


Figure IV.6: Architecture d'ANFIS développée
pour la prédiction de l'adsorption du cuivre et chrome par la chitine et ses dérivés

IV.8.2.2.2. Apprentissage

Les données expérimentales sont divisées en deux parties, 90 % de ces données sont utilisées pour l'identification des paramètres de l'ANFIS et les données restantes sont utilisées pour le test du modèle intelligent obtenu. En utilisant le Toolbox "ANFIS" de Matlab, plusieurs approches sont testées en changeant le nombre (entre deux et trois fonctions d'appartenance) et le type (triangulaires, trapézoïdales, gaussienne et forme de cloche) des fonctions d'appartenance des grandeurs de sorties et le type de la fonction d'appartenance de sortie (constante ou linéaire). Le tableau IV.3 donne les détails des meilleurs résultats obtenus après plusieurs essais dans la phase d'apprentissage obtenus après dix minutes où l'on remarque un coefficient de corrélation de 0.9737.

Tableau IV.3: Meilleurs résultats dans la phase d'apprentissage neuroflou

Entrée	Les fonctions d'appartenance d'entrée		Les fonctions d'appartenance	Itérations	RMSE	R^2
	Type	*Nombre*				
Ion métallique (Met)	Forme de cloche	2	linéaire	20	2.1×10^{-2}	0.9737
pH	Forme de cloche	2				
Température (T)	Forme de cloche	3				
Temps de contact (t_C)	Forme de cloche	2				
Concentration initiale (C_{in})	Forme de cloche	2				
Degré de désacétylation(DDA)	Forme de cloche	3				

IV.8.3.Modélisation neurofloue de l'adsorption du cuivre et du chrome par la paille de blé

Une architecture neurofloue basée Sugeno est développée. Cette architecture possède six entrées qui correspondent aux paramètres opératoires (ion métallique, granulométrie de la paille de blé, pH, température, temps de contact et traitement préliminaire) et une sortie correspondante à la quantité d'adsorbant (figure IV.7).

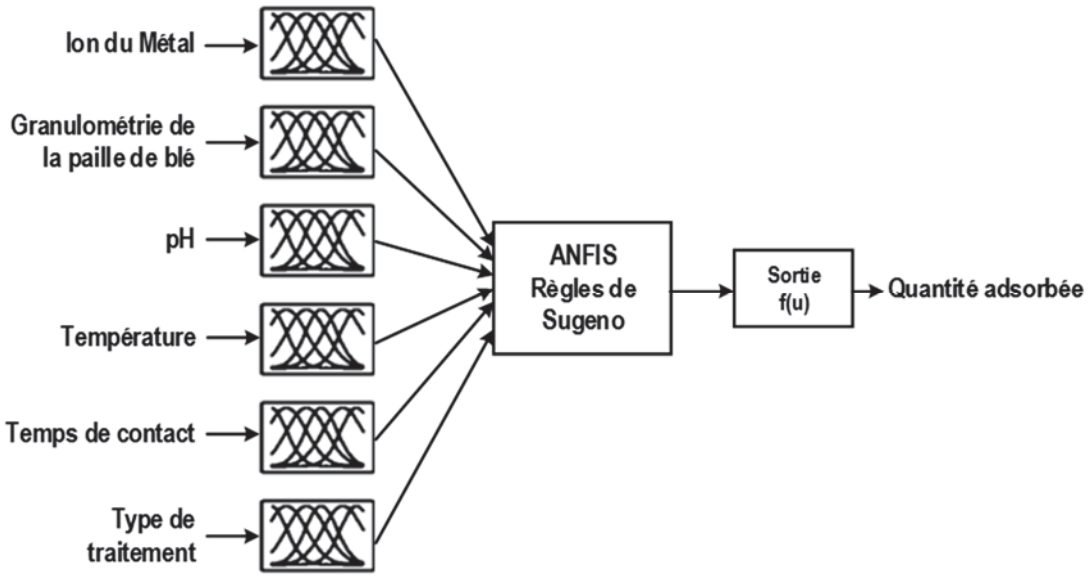


Figure IV.7: Architecture d'ANFIS développée pour la prédiction de l'adsorption du cuivre et du chrome par la paille de blé

IV.8.3.1. Apprentissage

Les données expérimentales sont divisées en deux parties, 90 % de ces données sont utilisées pour l'identification des paramètres de l'ANFIS et les données restantes sont utilisées pour le test du modèle intelligent obtenu. En utilisant le Toolbox "ANFIS" de Matlab, plusieurs approches sont testées en changeant le nombre et le type des fonctions d'appartenance des grandeurs de sorties et le type de la fonction d'appartenance de sortie. Le tableau IV.4 donne les détails des meilleurs résultats obtenus dans la phase d'apprentissage qui a duré plus de cinq minutes où l'on remarque un coefficient de corrélation de 0.8918.

Tableau IV.4: Meilleurs résultats de la phase d'apprentissage neuroflou

Entrée	Les fonctions d'appartenance d'entrée		Les fonctions d'appartenance	Itérations	RMSE	R^2
	Type	*Nombre*				
Ion métallique	Forme de cloche	2	linéaire	15	6.7×10^{-2}	0.8918
Granulométrie de la paille de blé	Forme de cloche	2				
pH	Forme de cloche	3				
Température	Forme de cloche	2				
Temps de contact	Forme de cloche	2				
Traitement	Forme de cloche	3				

IV.8.3.2. Phase d'apprentissage

Dix ensembles de paramètres à la fois pour Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ ont été testés avec les données expérimentales qui ne sont pas utilisées pour l'identification de l'architecture ANFIS. Le

Tableau IV.5 montre une précision de 3×10^{-3} dans la prédiction du taux d'adsorption des ions par le modèle neuroflou développé.

Tableau IV.5: Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles prédites par ANFIS

Granulométrie de la paille de blé (µm)	Température (°C)	pH	Traitement	Quantité de l'adsorbant (g)	Concentration initiale en métal (mg/L)	Temps de contact (min)	Taux d'adsorption de Cu^{2+} (mg/g)			Taux d'adsorption de $Cr_2O_7^{2-}$ (mg/g)		
							Experimental	Prédit par ANFIS	Erreur relative (%)	Experimental	Prédit par ANFIS	Erreur relative (%)
<250	35	4.0	H	250	20	10	2.9877	2.9784	0.3113	2.2248	2.2297	0.2202
<250	35	2.5	NT	250	20	12	2.5163	2.5236	0.2901	1.4026	1.3964	0.4420
<250	45	4.0	H	250	20	18	1.8079	1.8030	0.2710	3.4012	3.4080	0.1999
<250	45	2.5	H	250	20	12	1.2440	1.2498	0.4662	0.3402	0.3372	0.8819
<250	35	3.5	Ca	250	20	20	2.0377	2.0353	0.1178	2.7501	2.7538	0.1345
<250	35	4.5	Ca	250	20	18	2.0841	2.0795	0.2207	2.4211	2.4112	0.4089
<250	50	3.5	H	250	20	20	1.2320	1.2416	0.7792	2.2416	2.2420	0.0178
<250	50	4.5	Ca	250	20	18	0.5321	0.5273	0.9020	0.9496	0.9417	0.8320
<250	55	2.0	Ca	250	20	10	0.1039	0.1034	0.4813	0.0974	0.0983	0.9241
<250	55	4.0	NT	250	20	12	1.9328	1.9351	0.1190	2.8474	2.8554	0.2810
							R^2=0.9999			R^2=0.9999		
							RMSE= 5.9×10^{-3}			RMSE= 6.0×10^{-3}		

IV.9. Conclusion

Le traitement de déchets agricoles et marins considérés dans cette étude a abouti à la préparation de deux polymères différents ; chitine et matériaux lignocellulosique qui ont été soumis par la suite à :

- Traitement de désacétylation de la chitine et production du chitosane.
- Traitement d'activation chimique de la paille de blé.
- Caractérisation physico-chimique, morphologique et spectrale des trois polymères.

Ensuite ces polymères ont été exploités comme biosorbants pour les ions du cuivre et du chrome en étudiant l'effet des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption. Une modélisation a été effectuée pour trouver un modèle représentatif.

Cinq modèles intelligents sont développés pour la prédiction du taux d'adsorption du métal, à savoir :

- Deux modèles neuronaux pour l'adsorption des ions métalliques (Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) par des déchets naturels.
- Un modèle neuronal et un modèle neuroflou pour l'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+}et $Cr_2O_7^{2-}$) par la chitine et ses dérivés désacétylées.
- Un modèle neuroflou de l'adsorption du cuivre et du chrome par la paille de blé.

Pour une même application, les modèles neuroflous s'avèrent plus intéressant car ils nécessitent moins de préparation de données. En plus, les résultats des tests de prédiction sont plus précises pour les architectures neurofloues. Néanmoins, les systèmes neuroflous présentent l'inconvénient dans le temps considérable qu'ils prennent dans la phase l'apprentissage surtout pour un nombre élevé de fonctions d'appartenance.

Chapitre V

Résultats et discussions

V.1. Introduction

La première partie de ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales effectuées concernant : la purification et le traitement de desacétylation de la chitine, l'activation chimique du matériau lignocellulosique extrait à partir de la paille de blé ainsi que la caractérisation physico-chimique du chitosane et des fibres lignocellulosiques obtenus.

Les résultats concernant la cinétique de biosorption des ions de cuivre et de chrome par les différents adsorbants préparés précédemment sont donnés dans la deuxième partie de ce chapitre. Des résultats qui concernent l'identification des isothermes d'adsorption sont aussi donnés, où des modèles empirique ont été exploités : ceux de Langmuir, Freundlich, Redlish-peterson et un quatrième modèle hybride proposé. Par la suite les deux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été étudiés. En outre, l'effet de certains paramètres opératoires (le pH, la température, la concentration initiale en ion métallique, le degré de desacétylation, le traitement chimique et la granulométrie) sur la capacité d'adsorption, est présenté et discuté. Ainsi, une étude thermodynamique appropriée a été réalisée pour comprendre le phénomène d'adsorption mis en jeu.

Finalement une large partie est consacrée pour la présentation des résultats impressionnant concernant la modélisation du phénomène d'adsorption par deux différentes techniques d'intelligence artificielle : ANN et ANFIS.

V.2. Obtention des matériaux naturels utilisés pour l'adsorption

V.2.1. Obtention de la chitine

V.2.1.1. Traitement préliminaire des carapaces de crevette

V.2.1.1.1. Déminéralisation

Une mousse est observée au-dessus de la solution agitée de HCl en ajoutant 30 g de la poudre (figure V.1). Cette mousse est due au dégagement de CO2 elle disparaît après 15 min d'agitation (figure V.2). L'agitation dure de 90 min à 120 min. L'apparition du CO_2 peut être expliquée par la réaction chimique(V.1),

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O \qquad (V.1)$$



Figure V.1: Mousse obtenue après mélange avec HCl

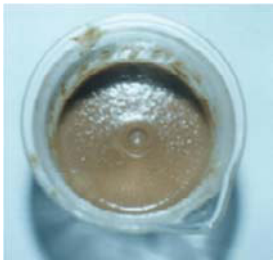


Figure V.2: Disparition de la mousse après agitation

Les étapes de déminéralisation décrites précédemment et avec les mêmes remarques observées lors du premier passage ont été refaites quatre fois sauf que la mousse a perdu son intensité durant le traitement jusqu'à sa disparition dans le dernier passage, ce qui montre l'efficacité du traitement.

Variation de la masse de la poudre durant le traitement

La variation de la masse de la poudre durant le traitement par HCl est explicitée par le tableau V.1. Les pourcentages des masses perdues au cours du traitement pour les trois échantillons sont calculés par la formule (V.2) (Harvey, 1999).

$$PP(\%) = \frac{m_{p1} - m_{p2}}{m_{p1}} \times 100 \qquad \text{(V.2)}$$

PP : Perte en poids de la poudre.

m_{p1}: Le poids de la poudre avant le traitement par HCl.

m_{p2}: Le poids de la poudre après le traitement par HCl.

Tableau V.1: Variation de la masse au cours du traitement de déminéralisation

Masse (g)	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
Avant le traitement	27.33	28.50	27.78
Après le 1er passage	25.11	26.28	25.56
Après le 2ème passage	22.54	22.02	22.64
Après le 3ème passage	15.20	18.20	19.70
Après le 4ème passage	11.30	13.35	12.86

Tous calculs faits, les pourcentages sont 58.65%, 53.16% et 53.71% pour les échantillons 1, 2 et 3 respectivement.

Variation du pH au cours du traitement

Les différentes valeurs de pH relevées sont organisées dans le tableau V.2, le pH initial de la solution d'HCl était de 2.56.

Tableau V.2: Valeurs du pH au cours du traitement de déminéralisation

N° de passage	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
1er passage	7.69	7.21	6.62
2ème passage	6.08	6.012	4.69
3ème passage	2.89	3.07	3.02
4ème passage	2.82	2.87	2.89

Neutralisation avec NaOH 7 %

L'expérience a donné les résultats donnés dans le tableau V.3 en appliquant la relation (V.3) suivante.

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad (V.3)$$

Avec C_1: Concentration inconnue de HCl mélangé avec la poudre.

C_2: Concentration de NaOH utilisé pour la neutralisation C_2=6.8 %.

V_1: Le volume du mélange poudre-HCl dilué.

V_2: Levolume de NaOH nécessaire pour atteindre le point de neutralisation.

Tableau V.3: Volume de NaOH nécessaire à la neutralisation

Échantillon	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
V_{NaOH} (ml)	38.50	12.20	44.50

Donc les valeurs de 1.04%, 0.33% et 1.2% sont respectivement les concentrations d'HCl qui non pas réagi avec la poudre de chitine des échantillons 1, 2 et 3. Une comparaison de ces valeurs avec les concentrations initiales d'HCl de 7% permet de déduire qu'après quatre passages l'HCl a toujours la faveur d'entrer en réaction avec les éléments minéraux (essentiellement carbonate et phosphates) que contient la poudre de chitine, ce qui montre l'impossibilité d'arriver à extraire une poudre de chitine dépourvue totalement de sels minéraux.

Variation de la couleur

Certainement, la couleur si elle n'est pas uniquement d'origine héréditaire (dans ce cas la race des crevettes et particulièrement la race royale) peut être le résultat d'une propriété caractéristique de la chitine ou d'autre composés présents dans la poudre qui peuvent former des combinaisons plus ou moins solubles avec des sels métalliques, comme les sels d'aluminium, de chrome, de fer, de cuivre et d'autres.

Le traitement effectué avec l'acide chlorhydrique provoque un changement léger de la couleur de la poudre (figure V.3)

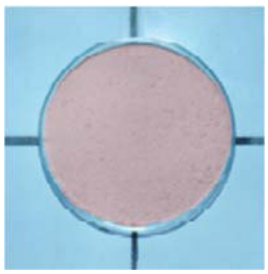


Figure V.3: Poudre obtenue après déminéralisation

D'autre part, l'efficacité du traitement avec l'acide chlorhydrique peut être remarquée d'après la dégradation de la couleur des filtrats obtenus après chaque passage et ensuite neutralisation et trois lavages successifs (figure V.4).

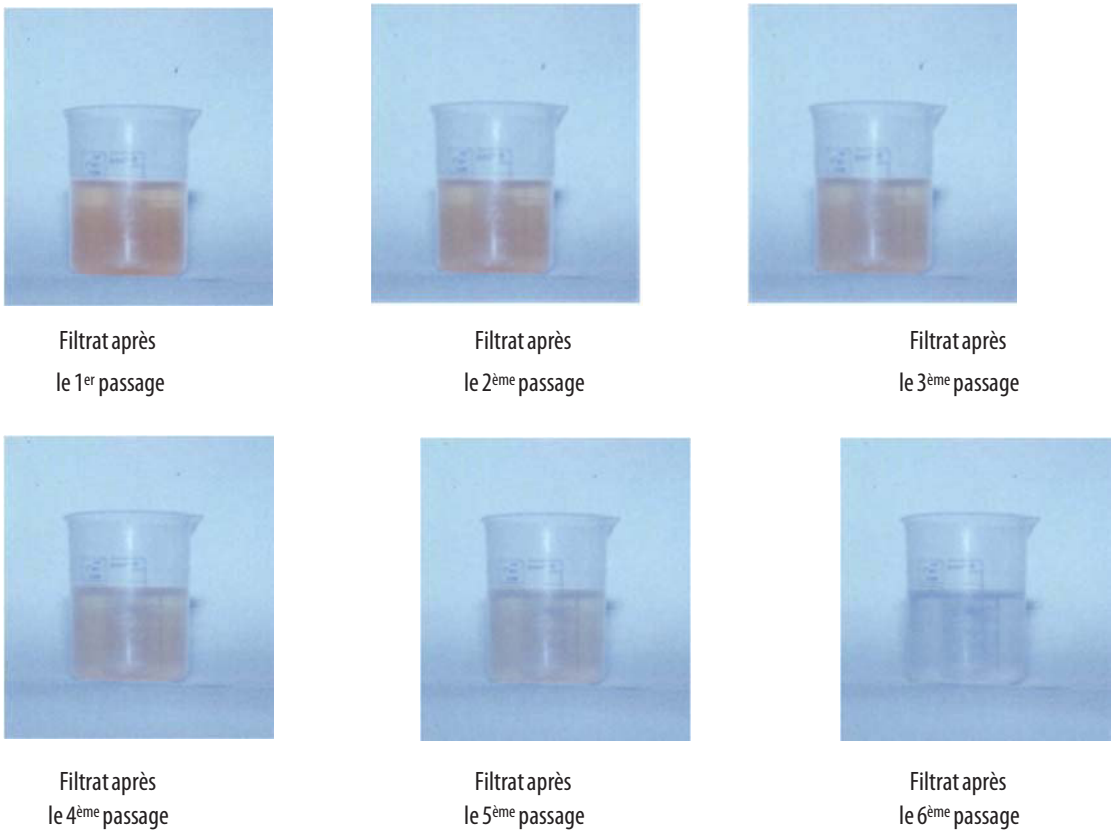


Figure V.4: Dégradation de la couleur du filtrat au cours du traitement de déminéralisation

Conclusion

Les résultats obtenus en ce qui concerne le pourcentage massique des sels minéraux éliminés de la poudre de la chitine (55.14%) correspondent à ceux mentionnés dans la littérature (Yao, Liu, Zhao, Wang et Wei, 1998) (entre 40 et 55%) en tenant compte des pertes en poids qui peuvent exister durant le traitement.

V.2.1.1.2. Déprotéinisation

En présence de la température élevée ainsi que l'agitation à 480 tr/min. Une mousse claire apparaît au- dessus du mélange (figure V.5) (chitine en NaOH avec une proportion de 20 g dans 100 ml). Cette mousse disparaît après 15 minutes d'agitation qui dure une période de

2 heures (figure V.6). Après le dégagement total des sels et de la vapeur d'eau sous forme de micelles. La même expérience est refaite quatre fois jusqu'à non apparition de la mousse dans le dernier passage.



Figure V.5: Mousse obtenue après agitation



Figure V.6: Disparition de la mousse après mélange avec NaOH

Variation de la masse de la chitine au cours du traitement

L'élimination des éléments protéiques se manifeste certainement par une diminution de la masse de la chitine ce qui est explicité dans le tableau V.4. Une diminution de 54.69%, 51.79% et 49.61% des masses de la chitine des échantillons 1, 2 et 3 et de la masse totale respectivement représente en quelque sorte la teneur en protéines dans la chitine.

Tableau V.4: Variation de la masse au cours du traitement de déprotéination

Masse (g)	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
Avant le traitement	11.30	13.35	12.86
Après le 1er passage	7.78	9.27	9.15
Après le 2ème passage	6.32	8.45	7.59
Après le 3ème passage	6.09	7.59	6.28
Après le 4ème passage	5.12	7.58	6.20

Variation du pH au cours du traitement

Les différentes mesures du pH après chaque passage sont mentionnées dans le tableau V.5

Tableau V.5: Valeurs du pH au cours du traitement de déprotéinisation

pH	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
1er passage	12.68	11.98	12.08
2ème passage	12.74	12.77	12.52
3ème passage	12.88	12.80	12.76
4ème passage	12.88	12.84	12.81

Cette augmentation du pH est due à la présence de NaOH qui devient de plus en plus dominante et par conséquent moins réagissante, ce n'est donc qu'une preuve d'efficacité du traitement.

Neutralisation

Après le rinçage avec de l'eau pure, le pH était dans les environs de 10.5, des volumes de 60 ml sont neutralisés à l'acide chlorhydrique HCl à 7%. En appliquant la relation(V.4), les volumes nécessaires à la neutralisation sont donnés dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Volume de HCl nécessaire à la neutralisation

Échantillon	Échantillon 1	Échantillon 2	Échantillon 3
V_{HCl} (ml)	08.50	20.00	15.00

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad (V.4)$$

Avec C_1: Concentration inconnue de NaOH mélangée avec la poudre.

C_2: Concentration d'HCl utilisé pour la neutralisation C_2 =7%.

V_1 : Le volume du mélange poudre-NaOH dilué.

V_2: Le volume d'HCl nécessaire pour atteindre le point de neutralisation.

Après calcul, il apparaît que 0.36%, 0.84% et 0.63% de la solution de NaOH utilisée de 7% n'a pas réagi dans les échantillons 1, 2 et 3 respectivement et dans le dernier passage ce qui montre l'impossibilité d'éliminer toute trace de protéine.

Variation de la couleur

Un autre indice sur l'efficacité du traitement est la dégradation de la couleur de la poudre au cours du traitement (figure V.7).

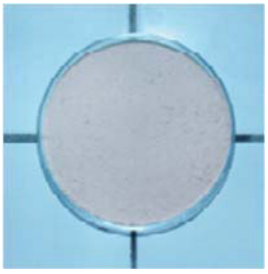


Figure V.7: Poudre obtenue après déprotéinisation

Ainsi des filtrats obtenus après chaque passage de déprotéinisation puis lavage et neutralisation (figure V.8).

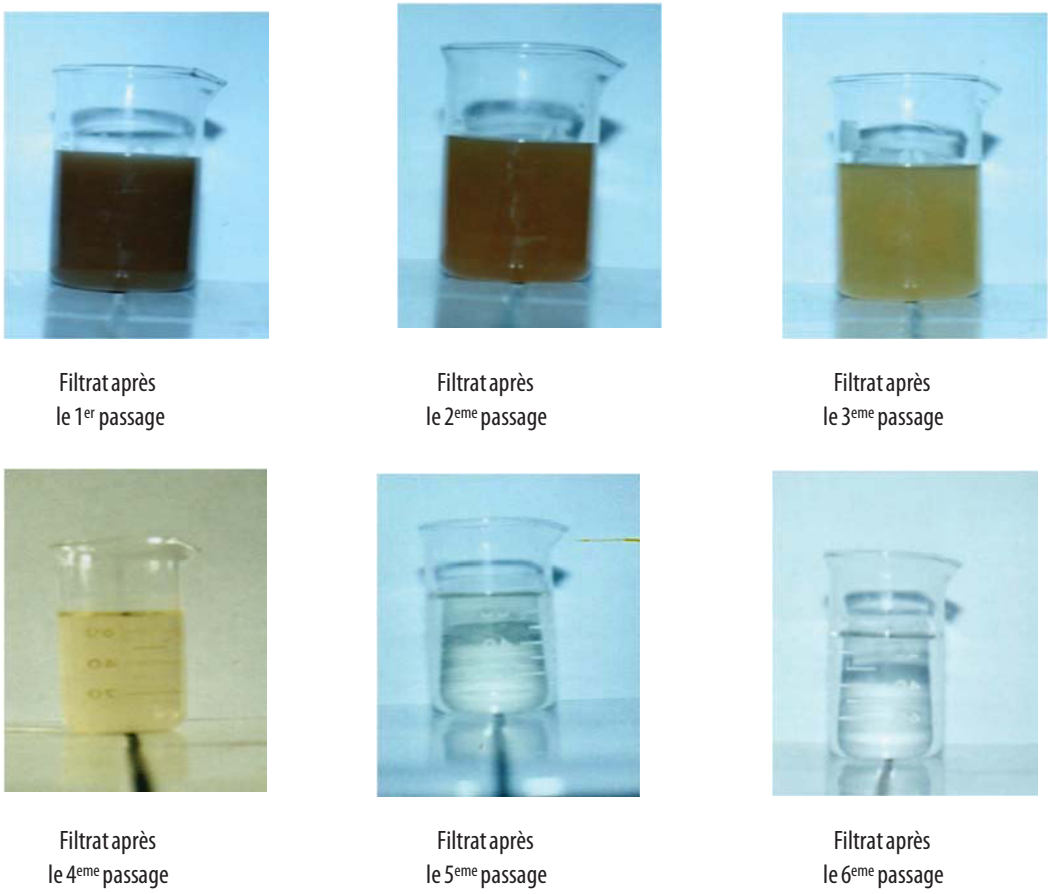


Figure V.8: Dégradation de la couleur du filtrat au cours du traitement de déprotéinisation

Conclusion

D'après le résultat obtenu après déprotéinisation, c'est-à-dire une perte de masse de 49.61% et vue les pertes de matières qui peuvent avoir lieu au cours du traitement, ces résultats correspondent aux données théoriques(Yao *et al.*, 1998).

V.2.1.1.3. Détermination de la teneur en eau de la poudre de chitine

Afin de déterminer la teneur en eau de la poudre après ce premier traitement une cinétique de la perte de poids a été suivie pendant les trois heures de séchage à 60°C. Les résultats sont présentés dans le tableau V.7 suivant.

Tableau V.7: Perte de poids au cours du séchage

Temps (min) / Masse(g)	0	5	10	30	45	60	90	120	180
Échantillon 1	27.50	27.35	27.02	26.20	25.50	25.25	25.21	25.15	25.11
Échantillon 2	28.20	27.75	27.40	27.03	26.80	26.52	26.42	26.32	26.28
Échantillon 3	27.93	27.64	27.41	26.80	26.09	25.80	25.60	25.58	25.56
Masse totale	83.63	82.74	81.83	80.03	78.39	77.57	77.23	77.05	76.95

On définit le *EWC* par la relation (V.5) (Harvey, 1999),

$$EWC = \frac{w_1 - w_2}{w_2} \times 100 \quad \text{(V.5)}$$

où *EWC*: La teneur en eau (Water Element Contenent),

w_1: La masse de la poudre avant d'effectuer le séchage,

w_2: La masse de la poudre après le séchage.

D'après les résultats du tableau V.7 et la relation (V.5), les *EWC* des échantillons 1, 2, 3 et la poudre sont 9.52%, 7.30%, 9.27% et 8.67% respectivement. Ils représentent le taux d'humidité de l'air adsorbée sur la surface de la chitine.

V.2.2. Obtention du chitosane par desacétylation de la chitine

V.2.2.1. Méthodes de désacétylation

V.2.2.1.1. Barbotage avec source d'azote

Un échantillon de masse m_1 = 0.7269 g est ajoutée à un volume de 18.9 ml de NaOH à 40%, un chauffage à 80°C et une agitation de 360 tr/min sont assurés pendant 1.5 heures. Après 165 minutes de barbotage, le mélange devient un liquide dense, très visqueux, très difficile à filtrer et même après rinçage avec le méthanol et l'acétone, c'était presque un gel. L'inconvénient de cette méthode c'est le rendement massique qui est très faible de l'ordre de 10% sans avoir de résultats après le premier passage ce qui est vérifié par le spectre d'infrarouge (IR).

V.2.2.1.2. Desacétylation hétérogène

Après 30 heures du maintien d'incubation de la suspension : chitine et NaOH à 50% dans l'étuve à 90±6°C et ensuite filtration et rinçage avec l'acétone (quatre fois) et avec l'eau puis séchage à 60°C, le spectre IR obtenu est dépourvu du pic qui normalement indique la présence de la liaison C=O, autrement dit, le groupement acétyle a disparu. Mais le rendement massique est très faible.

V.2.2.1.3. Desacétylation homogène

En plus de leurs rendements très faibles, Les méthodes précédentes sont très agressives pour la chitine autant qu'un matériau naturel, La dernière méthode a été choisie afin de produire le chitosane avec un rendement fiable tout en contrôlant le niveau de désacétylation.

Une quantité de la chitine va subir un traitement de désacétylation homogène par NaOH (35%) à température ambiante pendant plusieurs jours. Plusieurs échantillons de chitine ont été soumis à ce traitement dans des intervalles de temps allant de 2 à 26 jours en vue de déterminer le degré de désacétylation que doit avoir le chitosane pour vérifier les meilleures tendances pour capter les métaux lourds.

Après chaque passage (2j, 8j, 16j et 26j), la solution de NaOH contenant le polymère a été filtrée, lavée avec de l'eau et de l'acétone 35% (3 fois), neutralisée avec du H_2SO_4 (1M), filtrée et ensuite séchée à 60°C.

La dégradation de la couleur des filtrats après chaque passage montre la fiabilité du traitement de désacétylation prolongée (figure V.9), à chaque fois la poudre récupérée subit une analyse spectrale par FTIR .

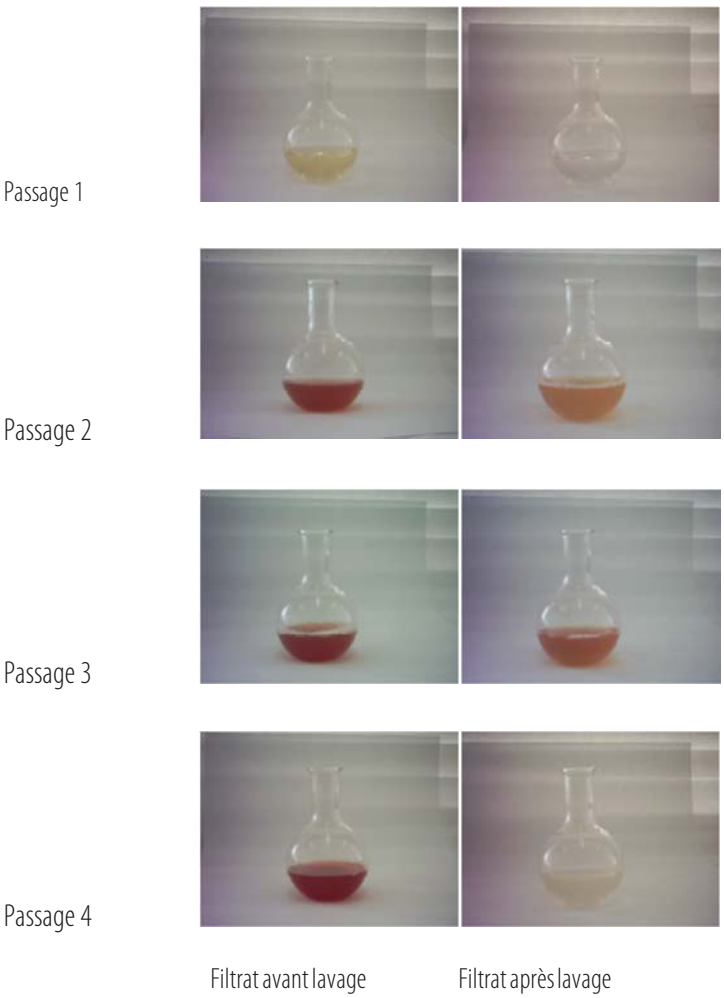
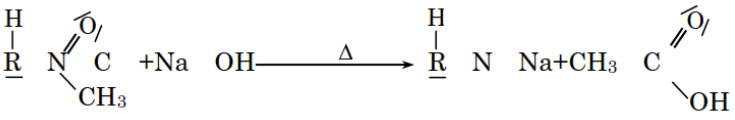


Figure V.9: Variation de la couleur du filtrat au cours de la désacétylation

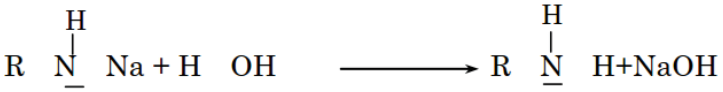
Le mécanisme réactionnel peut être expliqué par les réactions (V.6) à (V.8) La réaction propre aux amines primaires et secondaires



(V.6)

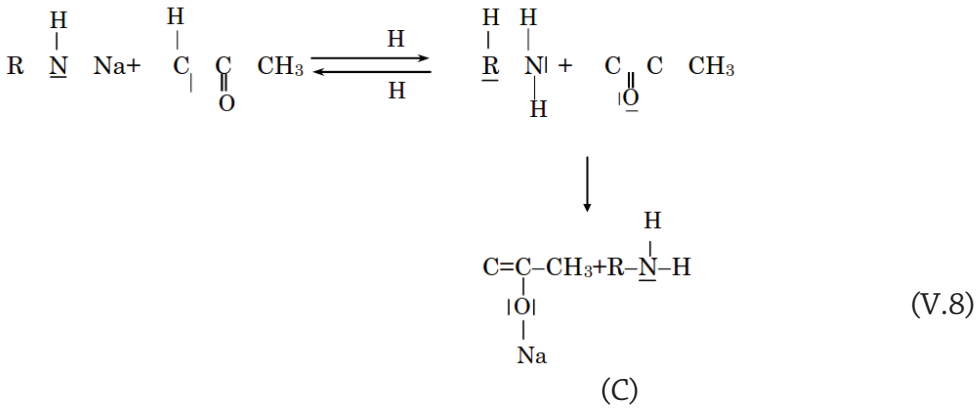
(A) (B)

A)



(V.7)

B)

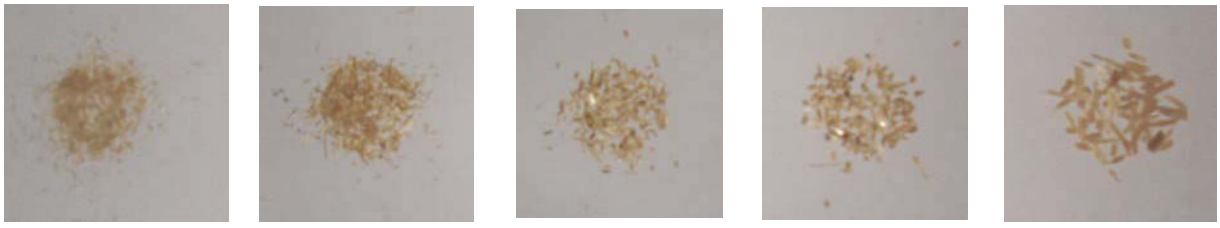


(C) (V.8)

V.2.3. Obtention des fibres lignocellulosique

V.2.3.1. Granulométrie

La figure V.10 représente les photos des différentes classes granulométriques.



<250 *>250* *>500* *>750* *>850*

Figure V.10: Séparation de la poudre de paille de blé par granulométrie

Ces fractions ont été par la suite immergées dans de l'eau déminéralisées pendant 3 heures filtrées et séchées à l'air libre durant 24 heures et à l'étuve à 60°C.

V.2.3.2. Activation chimique

Les deux traitements chimiques des fibres lignocellulosiques ont donné naissance à trois formes différentes de la paille de blé Nt-adsorbant, H-adsorbant et Ca-adsorbant. Une analyse structurale par FT-IR est effectuée pour déterminer si ces traitement ont conduit à des changements structuraux significatifs, elle est présentée prochainement dans la partie consacrée pour la caractérisation structurale.

V.3. Caractérisation physicochimique des matériaux élaborés

V.3.1. Caractérisation physicochimique du chitosane synthétisé

V.3.1.1. Masse spécifique réelle

Pour une masse de chitosane m =0.0788g, la masse de méthanol ajoutée est de m_1=52.0661g et la masse du méthanol qui peut remplir le pycnomètre est : m_2=52.1833g. À partir de ces valeurs données on trouve $\rho_{réel}$=0.5325g/cm^3.

V.3.1.2. Masse spécifique apparente

Pour une masse de chitosane m =1.612 g, le volume correspondant V du chitosane est V=5 ml. On déduit alors la masse spécifique apparente du chitosane ρ_{app} =0.3224g/ml.

V.3.1.3. Volume poreux total

En utilisant la relation (III.16), on obtient V_{pt}=1.2238cm^3/g

V.3.1.4. Porosité

Pour la masse du chitosane qui peut remplir 2.5 ml, m_1=0.7083 g, m_2: la masse totale qui correspond à 3.5 ml, m_2=3.015 g d'où ε=0.54643 .

V.3.1.5. La surface spécifique

La masse spécifique réelle du chitosane (poudre) : $\rho_{réel}$ = 0.5325g/cm^3 et r=250 µm. Donc la surface spécifique : a=225 m^2/g

V.3.1.6. Humidité (teneur en eau)

Avec m_0=61.6 mg et m_1=51.6 mg, on obtient H =19.38%. Le taux d'humidité du chitosane est élevé par rapport à celui de la chitine, cette hydroscopie élevée est due aux groupes amines hydrophiles présents en grande proportion dans le chitosane par rapport à la chitine.

V.3.1.7. Degré de désacétylation

D'après le spectre FTIR de la chitine désacétylée après 26j on obtient :

- A_{1320} : l'absorbance dans la longueur de 1320 nm.
- A_{3450} : l'absorbance dans la longueur de 3450 nm.
- A_{1420} : l'absorbance dans la longueur de 1420 nm.

Ce qui donne, DDA de chitosane d'une valeur DDA=78.89%. DA de chitine d'une valeur DA=44.46%.

V.3.1.8. Analyse des oses

La tache principale du chromatogramme obtenue avec la solution à examiner est semblable quant à sa position, sa coloration et ses dimensions à celle obtenue avec la solution témoin (glucose). Ce qui confirme la composition du polysaccharide de chitosane basée sur des unités de glucose.

V.3.2. Caractérisation physicochimique des fibres lignocellulosiques

Le tableau V.8 récapitule les données caractéristiques du chitosane et des fibres lignocellulosiques purifiées.

Tableau V.8: Données caractéristiques du chitosane et des fibres lignocellulosiques purifiées

Adsorbant	Surface spécifique moyenne (m^2/g)	Volume poreux total ($kg.m^{-3}$)	La masse spécifique réelle ($kg.m^{-3}$)	La masse spécifique apparente ($kg.m^{-3}$)	Porosité	Humidité (%)
Chitosane synthétisé	225	$1.22*10^{-3}$	532.5	322.4	0.55	19.38
Fibres lignocellulosiques	378	$3.244*10^{-3}$	395.9	286	0.52	4.38

V.4. Études expérimentales de l'adsorption du cuivre et du chrome par les différents biosorbants

V.4.1. Établissement des courbes d'étalonnage

V.4.1.1. Courbe d'étalonnage du cuivre

La figure V.11 représente la courbe d'étalonnage du cuivre.

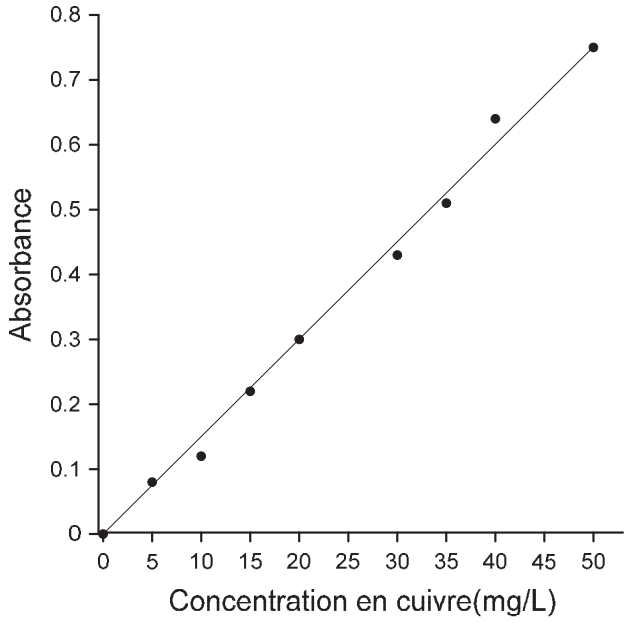


Figure V.11: Courbe d'étalonnage du $CuSO_4$ (Absorbance=f(c))

V.4.1.2. Courbe d'étalonnage du bichromate

Avec la même procédure précédente, les échantillons des différentes concentrations des bichromates ont subi la mesure de leur absorbance à une longueur d'onde λ=540nm, la courbe obtenue est donnée par la figure V.12.

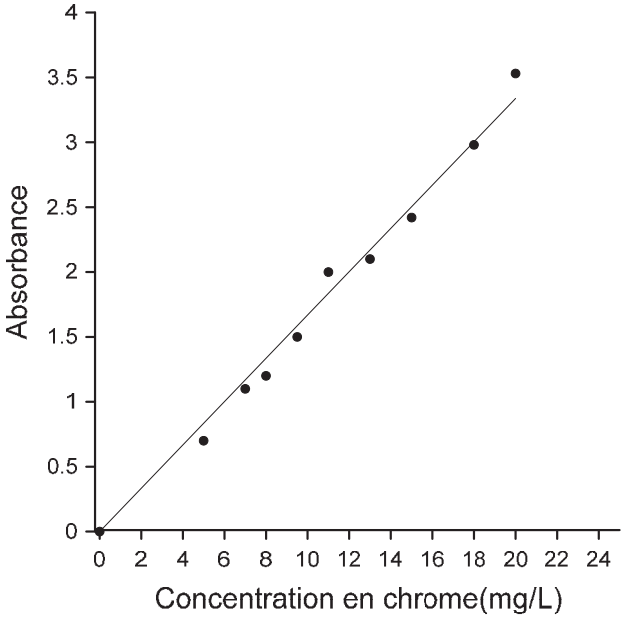


Figure V.12: Courbe d'étalonnage du $K_2Cr_2O_7$ (Absorbance=f(c))

V.4.1.3. Discussion des courbes d'étalonnage obtenues

V.4.1.3.1. Cas du cuivre

La courbe obtenue peut être par interpolation convertie en une droite qui passe par l'origine obéissant à la loi de Berr-Lamber (équation(V.9)) dans l'intervalle comprise entre 0 et 50 mg/L,

$$A = \varepsilon_{UV}.C.l \qquad (V.9)$$

Où ε_{uv}: Coefficient d'extinction ($cm^{-1}.L.mol^{-1}$),
C: Concentration en Cu^{2+} de la solution (mg/L),
l: Épaisseur de la cuvette.

Étant donné que l =1 cm alors on obtient l'équation(V.10).

$$A = \varepsilon_{UV}.C \qquad (V.10)$$

La valeur de ε_{uv} est donnée par la pente de la droite. Les calculs ont permis d'établir l'équation de la droite par l'équation(V.11).

$$A = 0.0156 \times C \qquad (V.11)$$

À partir de la concentration de 50mg/ml, on observe une partie de la courbe décroissante, cela est dû au fait que à une concentration plus élevée que 50 mg/L, le visible ne peut pas détecter correctement l'absorbance de la quantité du métal qui existe.

V.4.1.3.2. Cas du Chrome

Pour l'ion de bichromate, la droite comprise entre les concentrations 0 mg/L et 20 mg/L est donnée également par l'équation de Berr-Lamber (équation(V.12)).

$$A = 0.1854 \times C \times l \qquad (V.12)$$

D'après ces résultats, les concentrations en métal choisies pour procéder à l'adsorption seront 19.92mg/L et 15mg/L en sulfate de cuivre et bichromate de potassium respectivement.

V.4.2. Étude de la cinétique d 'adsorption

Les différents biopolymères préparés précédemment sont mis séparément en contact avec les solutions ioniques de sulfate de cuivre et de bichromate de potassium avec un rapport massique de 250 mg de biopolymères pour 250 ml de solution ionique, le mélange s'effectue dans des Erlenmeyers placés dans un agitateur (GFL modèle 1083) à température T =25±1°C, l'expérience pour chaque échantillon va durer une heure et 15 minutes. Au cours de cette intervalle de temps, des prélèvements de 4 ml de la solution ionique mise en contact avec les biosorbants vont être effectués à (t=3, 6, 10, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60 et 75 minutes) afin de déterminer leur concentration, en injectant ces valeurs dans les courbes d'étalonnage, on obtient des valeurs qu'on appellera C_i.

La quantité adsorbée du métal à l' instant t_i est calculée par l'équation (V.13)

$$q_i = C_0 V_0 - C_i V_{i-1} \qquad (V.13)$$

Où C_0 et C_i (mg / L) sont les concentrations initiales du Cu(II) ou Cr(VI) respectivement au temps t_i; V_O(L) est le volume initial de la solution d'ions ; est V_{i-1} le volume en contact avec le biosorbant avant de prendre le dernier échantillon.

V.4.2.1. Cinétique de biosorption de cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées

Pour mieux s'assurer de l'amélioration apportée à la chitine par le traitement de désacétylation en ce qu'il concerne la propriété de capter les métaux lourds, celle-ci a été mise à ce traitement pendant 26 jours au cours desquelles les échantillons de différentes périodes de désacétylation (2, 8, 16 et 26 jours) ont été étudiés séparément. On note que la biosorption s'effectue en milieu acide ; celui de la solution de sulfate de cuivre ou de bichromate de chrome, il est égale à pH=5.5, la température ambiante est de 25±1°C, les échantillons ont été agités occasionnellement. Les prélèvements ont été filtrés à chaque fois avant d'être mis en contact avec l'indicateur de sodium diethyldithyocarbonate et soumis par la suite à la lecture par l'UV-visible ou l'analyse par absorption atomique. Les graphes des figures V.13 et V.14 représentent la cinétique d'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées.

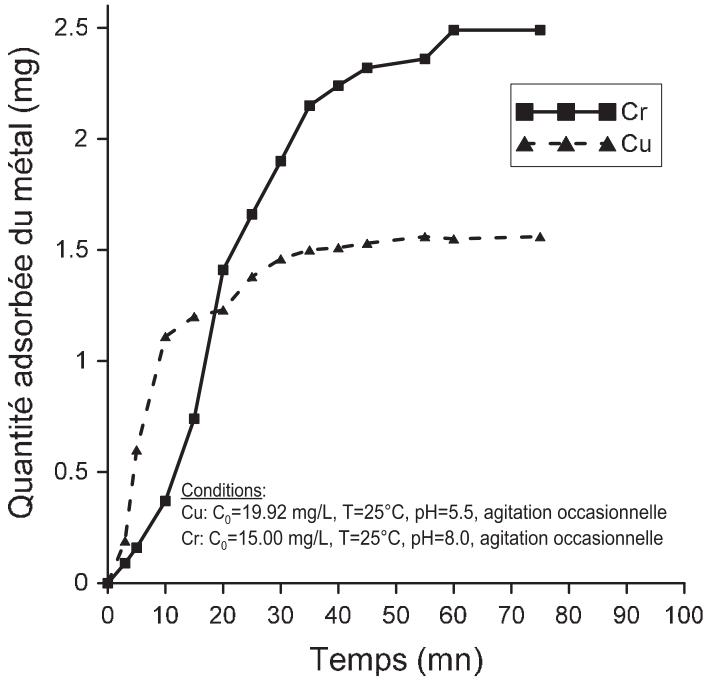


Figure V.13: Cinétique d'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine

Nous avons représenté sur l'axe des ordonnées la variation de la quantité du cuivre adsorbé par une masse de 250mg de chaque échantillon.

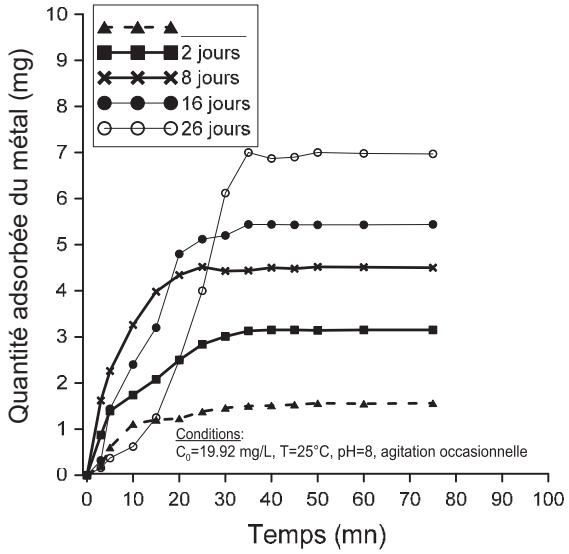


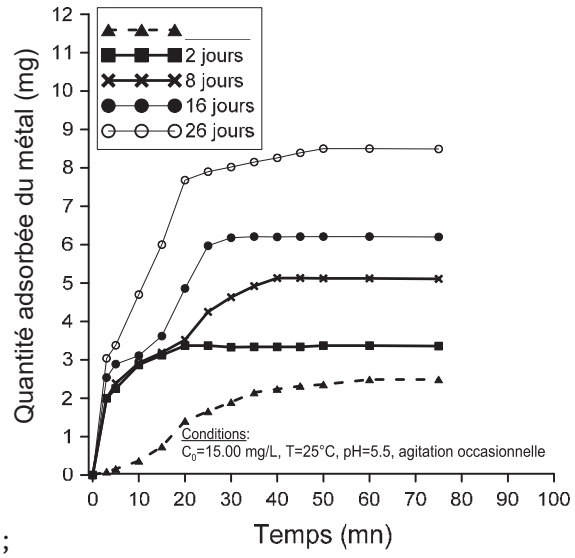
Figure V.14: Cinétique d'adsorption du cuivre par la chitine et ses dérivées désacétylées

D'une manière générale nous observons que le taux de rétention du cuivre augmente en fonction du temps, et la cinétique peut être devisée en trois phases : (i) une augmentation linéaire de la capacité d'adsorption au cours des 10 à 20 premières minutes, (ii) un régime de transition qui s'étale sur 20 à 30 minutes et (iii) un plateau qui traduit la saturation des sites actifs d'adsorption. Toutefois, il semble que la biosorption est assez lente dans le cas de la chitine. Alors que pour ses dérivés désacétylées, plus la durée de désacétylation (en jours) est prolongée plus la cinétique de biosorption est plus lente.

Cela est dû par le fait qu'au niveau de la chitine, étant donné qu'elle est plus ou moins inerte vis-à-vis du métal, l'adsorption fait appel à des liaisons physiques de Van Der Waals et des ponts d'hydrogène. Par contre la désacétylation met en jeu les groupements amines actifs présents dans la molécule du chitosane (chitine après désacétylation), cette dernière est assurée non seulement par les forces d'attraction de Van Der Waals mais aussi par la structure macromoléculaire poreuse, où ces pores constituent des sites pour piéger les métaux lourds. Par contre la désacétylation de chitine met en jeu les groupements amines actifs caractérisant la molécule de chitosane.

Pour le chrome (figure V.15) nous observons la même tendance que pour le cuivre :

- La cinétique d'adsorption de $Cr_2O_7^{2-}$ par la chitine est semblable à celle de Cu^{2+}.
- Le taux maximum d'adsorption est atteint après 35 minutes par la chitine alors celui-ci pour ses dérivées désacétylées après (2, 8, 16 et 26 jours) correspond à 40, 45 et 50 minutes respectivement.



;

Figure V.15: Cinétique d'adsorption du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées

Les résultats illustrés précédemment montrent aussi l'amélioration du pouvoir d'adsorption avec le traitement de désacétylation c'est à cause de cette raison que la chitine a été soumise au traitement de désacétylation dans le but d'obtenir un nouveau polymère, celui du chitosane qui offre comme discuté dans le chapitre deux, un pouvoir d'adsorption très intéressent.

V.4.2.2. Cinétique de biosorption de cuivre et du chrome par les fibres lignocellulosiques de la paille de blé

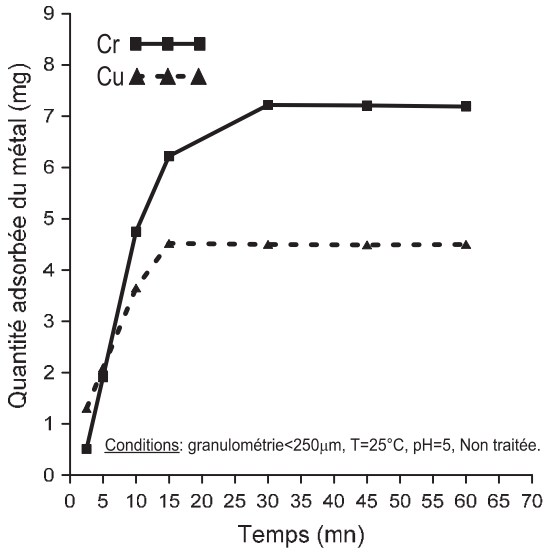


Figure V.16: Cinétique d'adsorption du cuivre et du chrome par la paille de blé non traitée (NT-A)

Il est évident d'après la figure V.16 que l'équilibre d'adsorption a été établi en 15 minutes pour Cu(II) et 30 minutes pour Cr(VI). Ces temps sont considérés comme les temps d'adsorption d'équilibre pour toutes les autres expériences. Le procédé d'adsorption peut être divisé en deux étapes. La capacité d'adsorption a augmenté rapidement dans les 15 premières minutes

pour le cuivre et dans les 30 premières minutes pour le chrome, après quoi, aucun changement significatif n'a été noté. L'adsorption du bichromate par le matériau lignocellulosique dans sa forme NT-A est semblable mais plus rapide à celle de la chitine ou on note une adsorption de quantité au début qui diminue par la suite. Cette observation peut être expliquée par le fait que les ions occupent d'abord les sites externes disposés sur la surface de l'adsorbant et ensuite diffusent lentement dans la structure. On note aussi l'utilité d'étudier l'influence du pH sur l'adsorption du cuivre et du bichromate sur les différents biopolymères.

V.4.3. Étude des modèles cinétiques correspondants

Les paramètres cinétiques de l'adsorption de Cu^{2+} et des ions $Cr_2O_7^{2-}$ par les trois polymères : chitine, chitosane (chitine désacétylée pendant 26 jours) et fibres lignocellulosiques sont donnés dans le tableau V.9. L'évaluation de l'accord des valeurs expérimentales avec les valeurs calculées à l'aide de modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre est déterminée selon les valeurs du coefficient de corrélation R données dans le tableau. Sur la base des coefficients de corrélation obtenus, pour les trois polymères, l'équation de pseudo-second ordre est le modèle qui favorise le meilleur ajustement pour les données cinétiques expérimentales suggérant que l'adsorption chimique est l'étape limitante de la vitesse dans le mécanisme d'adsorption sans intervention d'un transfert de masse en solution.

Tableau V.9: Paramètres cinétiques de l'adsorption du Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ par les trois biosorbants

Chitine						
	Modèle du 1er ordre			**Modèle du 2ème ordre**		
Metal ion	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Cu^{2+}	8.1699	5.8419	0.8862	0.0575	4.8482	0.9272
Cr_2O7^{2-}	31.7667	15.2097	0.8815	0.0107	8.8230	0.9450
Chitosane						
	Modèle du 1er ordre			**Modèle du 2ème ordre**		
Metal ion	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Cu^{2+}	8.1699	5.8419	0.8862	0.0575	4.8482	0.9272
Cr_2O7^{2-}	31.7667	15.2097	0.8815	0.0107	8.8230	0.9450
Fibres lignocellulosiques						
	Modèle du 1er ordre			**Modèle du 2ème ordre**		
Metal ion	K_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	K_2 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2
Cu^{2+}	8.1699	5.8419	0.8862	0.0575	4.8482	0.9272
Cr_2O7^{2-}	31.7667	15.2097	0.8815	0.0107	8.8230	0.9450
Chitine						
	Mdoèle d'Elkovitch					
Metal ion	*Beta*		*Alpha*		R^2	
Cu^{2+}	67.5572		3.5176		0.8701	
Cr_2O7^{2-}	26.2607		3.6970		0.9228	
Chitosane						
	Mdoèle d'Elkovitch					
Metal ion	*Beta*		*Alpha*		R^2	
Cu^{2+}	8.4369		73.4979		0.9048	
Cr_2O7^{2-}	9.8287		5.8445		0.9156	

En effet Ho et Mc Kay indiquent que les cinétiques d'adsorption de la plupart des ions métalliques sur des adsorbants hétérogènes sont conformes aux hypothèses du modèle de pseudo-second ordre, selon lesquelles les ions métalliques interagissent avec les différents groupements fonctionnels de surface de ces adsorbants(Y. S. Ho et McKay, 1998).

V.4.4. Étude paramétrique

V.4.4.1. Influence du pH

V.4.4.1.1. Effet du pH sur l'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivées à température ambiante

Les quantités maximales adsorbées par la chitine et ses dérivées désacétylées à différentes valeurs de pH: 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5, 6, 6.5, 7, 7.5 et 8 ont été déterminées puis représentées dans les graphes illustrés par les figures de V.17.

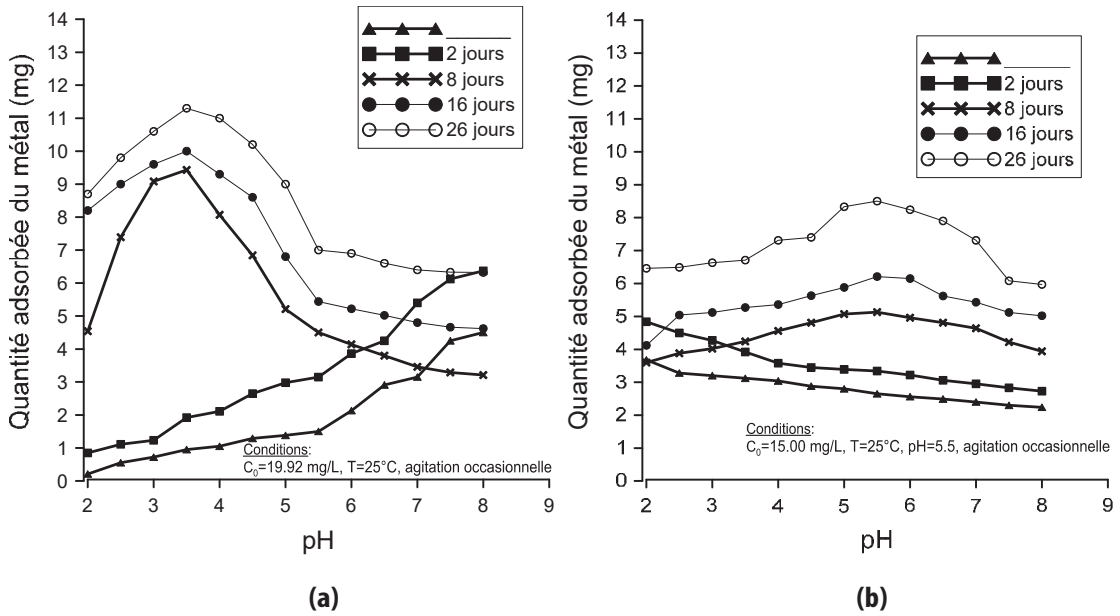
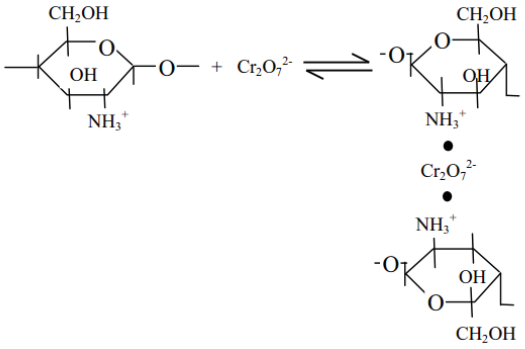


Figure V.17: Effet du pH sur l'adsorption **(a)** du cuivre et du **(b)** chrome par la chitine et ses dérivées

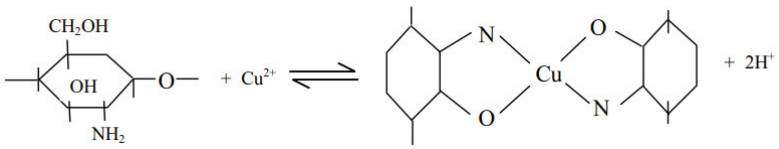
La chitine possède les mêmes propriétés d'adsorption que celle de la chitine désacétylée pendant 02 jours puisque les chaînes acétylées sont les prédominantes et le pH a exactement le même effet sur son comportement. Par contre, les chaînes de la chitine qui ont subi un traitement de désacétylation plus long vont établir probablement des liaisons chimiques avec les ions métalliques ce qui va se traduit par un comportement différent à la variation du pH.

Effectivement les résultats montrent que le pH a un effet sur le comportement du chitosane vis-à-vis des ions métalliques du Cu^{2+} et du $Cr_2O_7^{2-}$. Certainement, cette influence intervient au niveau des charges existantes sur les chaînes polymériques. D'après les résultats de la biosorption du bichromate par le chitosane, le taux d'adsorption est le plus important (8.50 mg) en milieu faiblement acide (pH=5.5), cela est dû au fait qu'à ce pH les groupements NH_2 dans le chitosane seront protonisés. Cela favorise l'interaction entre les groupements fonctionnels NH_3^+ et les ions $Cr_2O_7^{2-}$, ces interactions sont une source d'attraction électrostatique comme il est illustré par l'équation(V.14),



(V.14)

Ce pH critique correspond à la valeur du pKa du chitosane, c'est pourquoi qu'à partir du pH=5.5 l'adsorption diminue à nouveau, c'est tout à fait normal puisqu'au pH plus élevés le polymère sera chargé négativement et on aura un changement rapide entre protonation et déprotéination, justement, cette déprotonation crée des forces de répulsion entre le polymère et les anions $Cr_2O_7^{2-}$, par contre elle augmente l'intensité de capter des ions positivement chargés de Cu^{2+} selon la réaction donnée par l'équation (V.15),



(V.15)

Ce qui est confirmé par le plus grand taux d'adsorption du cuivre (11.3 mg) obtenu à pH=3.5, on rajoute que ce comportement peut être attribué aussi à des conditions de stabilité propres au polymère.

V.4.4.1.2. Effet du pH sur l'adsorption du cuivre et du chrome par le matériau lignocellulosique à température ambiante

Les quantités maximales adsorbées par les fibres lignocellulosiques à différentes valeurs de pH: 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5,6, 6.5, 7, 7.5 et 8 ont été déterminées puis représentées dans les graphes illustrés par la figure V.18.

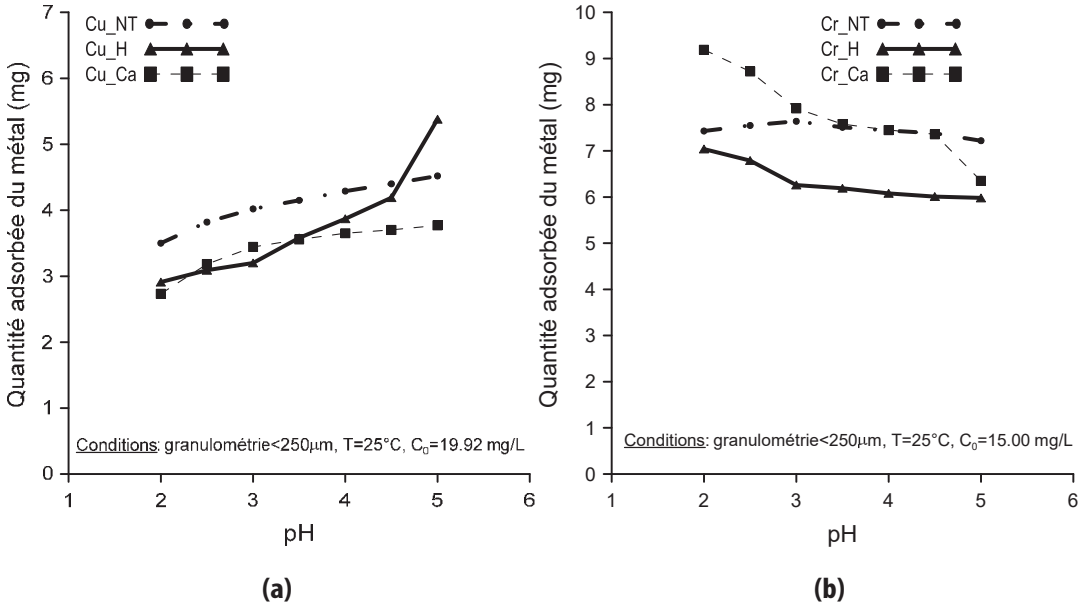


Figure V.18: Effet du pH sur l'adsorption **(a)** du cuivre et **(b)** du chrome par les fibres lignocellulosique

L'adsorption du cuivre par la paille de blé en général semble intéressante ; elle est cependant influencé par le pH du milieu, on note que le taux d'adsorption est plus élevé lorsque le milieu est le moins acide (pH=5). Le meilleur résultat est obtenu dans le cas de paille de blé traitée avec le H_2SO_4 seulement, H-biosorbant avec une capacité d'adsorption de 5.39 mg. Par contre, l'adsorption du bichromate de $Cr_2O_7^{2-}$ est réalisée à un pH le plus acide (pH=2) où on note un taux de 9.1 mg sur le Ca-biosorbant. En réalité, ce qui s'est passé par le traitement avec H_2SO_4, est que les sites actifs dans la molécule du polymère (groupement OH) ont été protonisés à pH faible et chargés positivement ce qui favorise par la suite l'attraction des anions de $Cr_2O_7^{2-}$ Mais à pH plus élevé pH=5, le polymère a tendance à capter les cations de cuivre et qui augmente suivant la déprotéination du polymère.

V.4.4.2. Influence de la température

V.4.4.2.1. Résultats expérimentaux

En plus du pH, la température peut aussi influencer sur l'adsorption des ions métalliques par les différents polymères. À cet effet, nous regroupons nos résultats dans les graphes des figures V.19 et V.20.

Comme le montre les Figures V.19 et V.20, l'adsorption des deux métaux diminue lorsque la température augmente de 25 à 60°C. Pour une meilleure interprétation, les paramètres thermodynamique sont calculés pour tous les adsorbants étudiés et le résultat est donné ci-après.

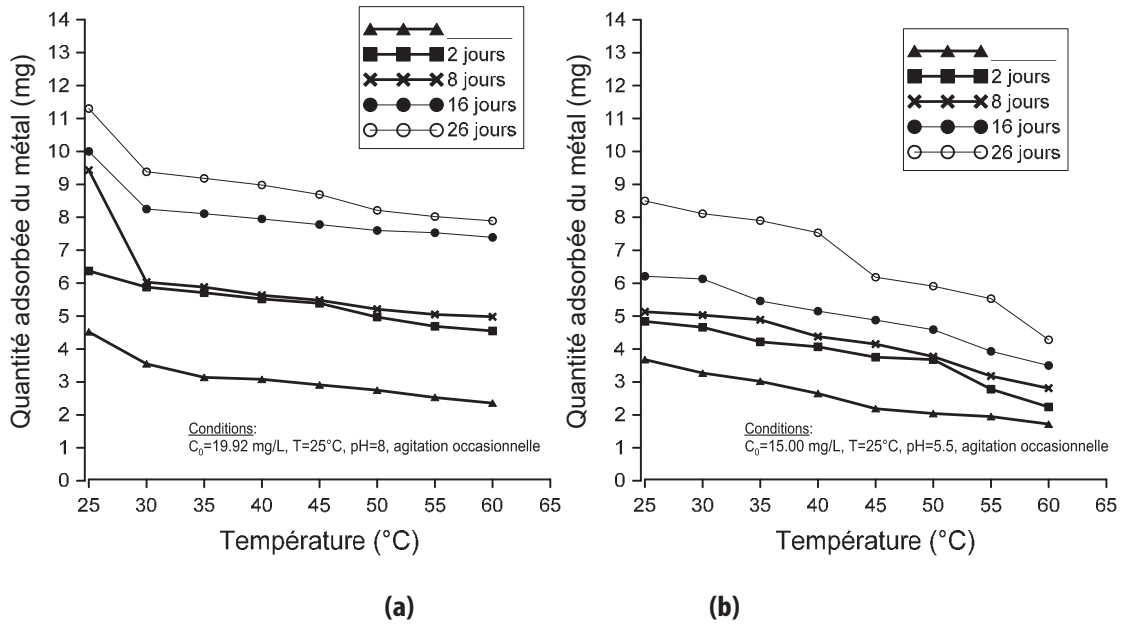


Figure V.19: Effet de la température sur l'adsorption **(a)** du cuivre et **(b)** du chrome par la chitine et ses dérivés.

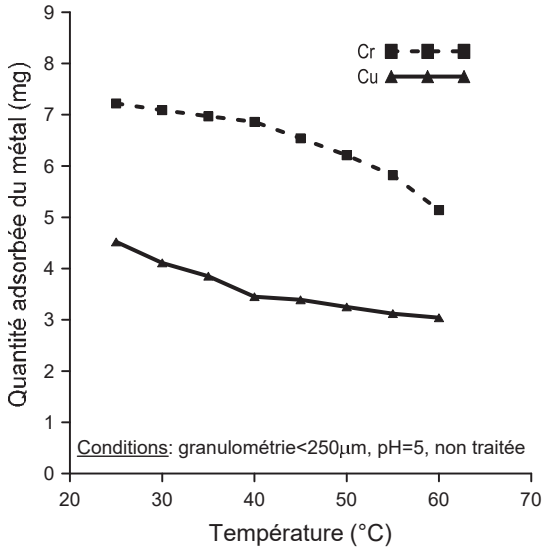


Figure V.20: Effet de la température sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome par les fibres lignocellulosiques

V.4.4.2.2. Calcul des paramètres thermodynamiques

Les valeurs calculées des paramètres thermodynamiques sont données dans le tableau V.10. Les valeurs positives des ΔG^{o}_{ads} pour les deux ions concernant leur adsorption sur les trois différents polymères montrent la nature spontanée de l'adsorption. Les valeurs négatives des ΔH^{o}_{ads} et des ΔS^{o}_{ads} indique que le processus chimique mis en jeu est exothermique, il est accompagné par une baisse d'entropie due à l'adsorption des ions métalliques sur la surface des fibres, ce qui est une observation commune pour la majorité des processus d'adsorption (Suzuki, 1990).

Tableau V.10: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption ionique du Cu^{2+} and $Cr_2O_7^{2-}$ par les trois polymères

	Ion du métal	ΔG^{o}_{ads} (kJ/mol) Vs. Température (K)						ΔH^{o}_{ads} (kJ/mol)	ΔS^{o}_{ads} (J/mol K)
		298	303	308	313	323	333		
Chitine	Cu^{2+}	2.799	2.235	2.010	2.003	1.846	1.633	-13.435	-45.000
	Cr_2O7^{2-}	2.2794	2.0594	1.9333	1.7240	1.3696	1.1905	-18.402	-62.000
Chitosane	Cu^{2+}	6.9991	5.9074	5.8768	5.8421	5.5118	5.4610	-7.338	-16.700
	Cr_2O7^{2-}	5.2648	5.1076	5.0574	4.8988	3.9677	2.9624	-15.898	-46.000
Paille de blé	Cu^{2+}	0.720	0.649	0.609	0.541	0.520	0.495	-11.319	-49.000
	Cr_2O7^{2-}	4.732	4.567	4.427	4.312	3.480	2.428	-17.729	-53.000

V.4.4.3. Influence de la concentration initiale en ion métallique sur sa biosorption par la chitine et ses dérivées désacétylées

Le processus d'adsorption du cuivre et du chrome est influencé par la concentration initiale de l'espèce métallique (figure V.21).

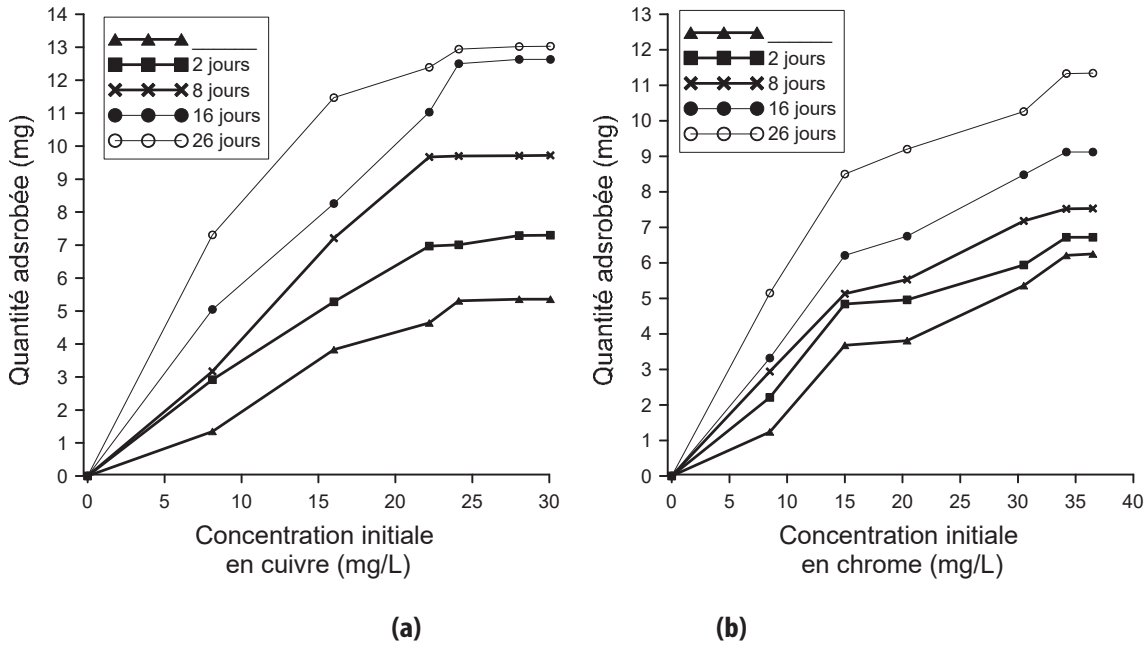


Figure V.21: Effet de la concentration initiale en métal sur l'adsorption **(a)** du cuivre et **(b)** du chrome par la chitine et ses dérivés.

La figure V.21 montre une augmentation une augmentation de la quantité de métal adsorbée en fonction de sa concentration initiale en solution. En effet, une concentration initiale plus élevée produit une force de diffusion plus importante des ions métalliques de la phase aqueuse à la phase solide, ce qui a pour résultat une probabilité plus élevée de collision entre les ions de cuivre ou du chrome avec les biopolymères. La capacité d'adsorption augmente pour les premières valeurs des concentrations métalliques initiales jusqu'à atteindre un équilibre ou l'augmentation des celles-ci n'a pratiquement aucun effet significatif sur le taux d'adsorption. Ce phénomène est toujours remarqué dans l'étude de l'adsorption, il correspond au phénomène de saturation du matériau adsorbant après une certaine concentration.

V.4.4.4. Influence du degré de désacétylation de la chitine sur la biosorption du cuivre et du chrome

Les résultats obtenus ont été représentés par les histogrammes dans les figures V.22 et V.23.

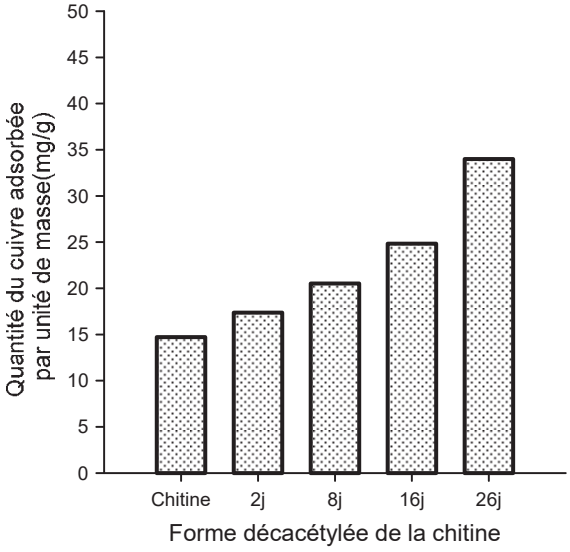


Figure V.22: La quantité du cuivre adsorbée par les différentes formes désacétylées de la chitine

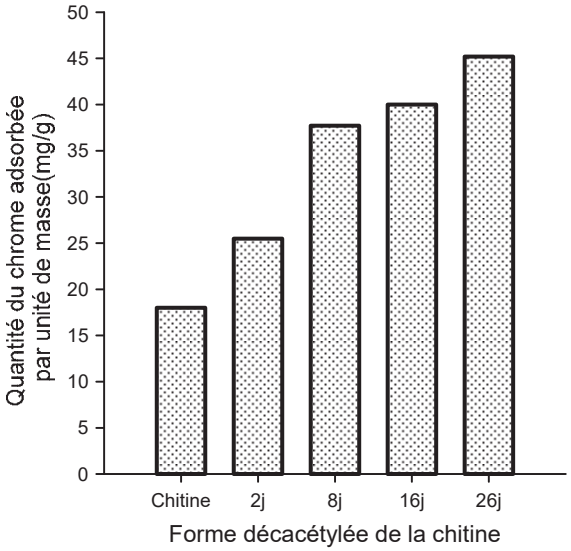


Figure V.23: La quantité du chrome adsorbé par les différentes formes désacétylées de la chitine

Selon ces résultats, on constate que la capacité d'adsorption des métaux lourds augmente lorsque le degré de désacétylation augmente. De plus le matériau chitineux quel que soit son degré de désacétylation a une affinité aux ions de bichromate meilleur que celle du cuivre. Ainsi on enregistre un taux de rétention le plus élevé pour la dérivée de la chitine (26 jours) qui est de l'ordre de 45.2 mg/g.

V.4.4.5. Influence du traitement chimique des fibres lignocellulosiques sur leurs pouvoirs de biosorption du cuivre et du chrome

Les résultats obtenus ont été représentés par les histogrammes dans les figures V.24 et V.25.

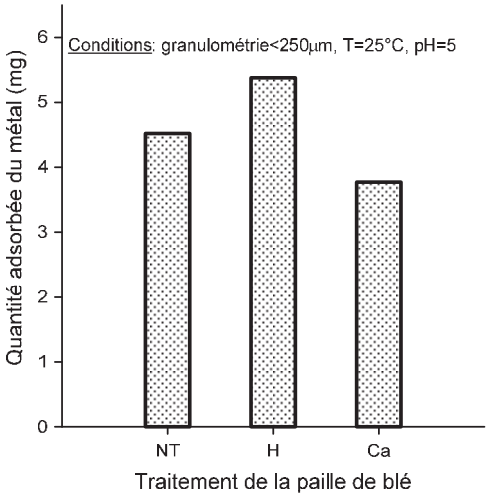


Figure V.24: Quantité de cuivre adsorbé par les différents états chimique de la paille de blé

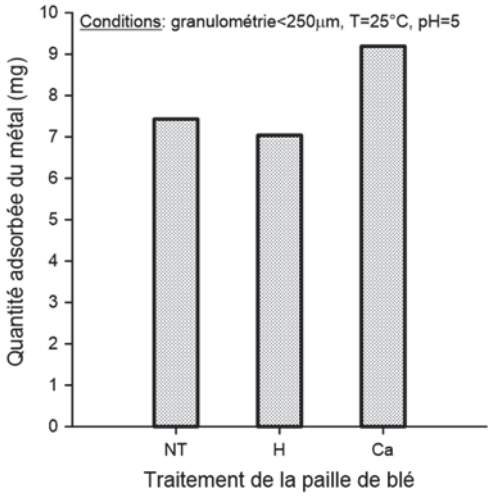


Figure V.25: Quantité de chrome adsorbé par les différents états chimique de la paille de blé

Comme le montre la figure V.25, le traitement du matériau lignocellulosique par un acide faible favorise l'adsorption des cations Cu^{2+} sous l'effet de la protonation mais cette protonation superficielle n'a pas un effet très significatif, ou on note une augmentation de 2.41% seulement, cela est dû à la structure lignocellulosique qui gêne l'activation des groupements OH présents sur les molécules de cellulose. Par contre la base $Ca(OH)_2$ donne au matériau la tendance à capter les anions de $Cr_2O_7^{2-}$.

V.4.4.6. Influence de la granulométrie des fibres lignocellulosiques sur l'adsorption du cuivre et du chrome

Les graphes de la figure V.26 montrent l'influence de la granulométrie de la paille sur l'adsorption.

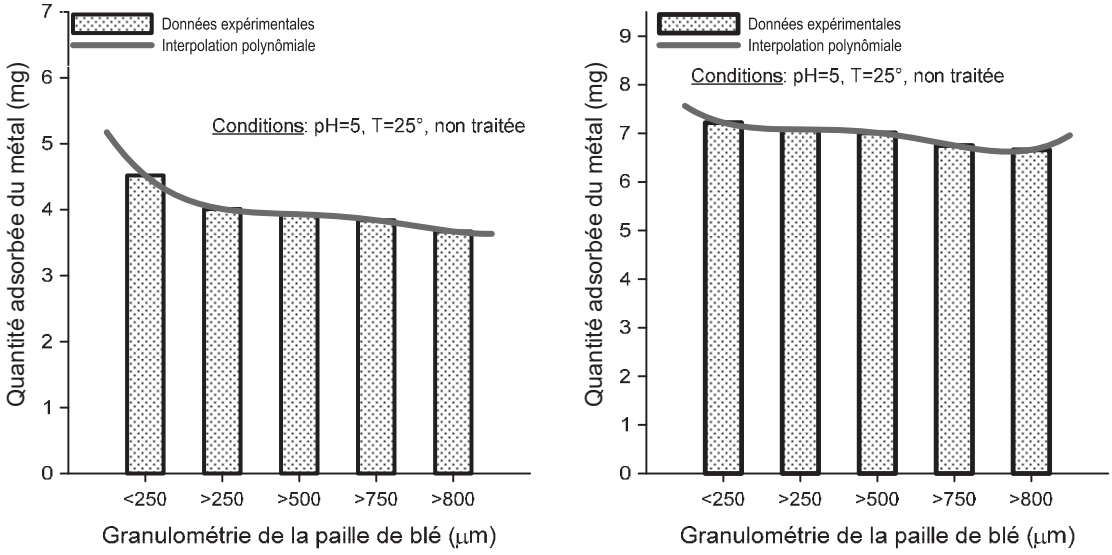


Figure V.26: Influence de la granulométrie de paille de blé sur l'adsorption **(a)** du cuivre et **(b)** du chrome

D'après les résultats obtenus, la quantité du métal adsorbée est inversement proportionnelle au diamètre des particules du polymères c'est-à-dire que plus l'aspect du polymère tend vers une poudre plus fine, plus l'adsorption est importante et cela est dû à l'augmentation de la surface de contact biosorbant-adsorbant par le broyage effectué préalablement qui provoque aussi la libération des sites actifs de OH piégés dans la structure composite cellulose-lignine.

V.5. Isothermes d'adsorption

V.5.1. Isothermes d'adsorption du cuivre par les différents polymères

Les isothermes d'adsorption du cuivre par la chitine et ses formes désacétylées durant 2, 8, 16 et 26 jours et par la paille de blé (NT-A) sont représentées dans les graphes des figures de V.27 et V.28.

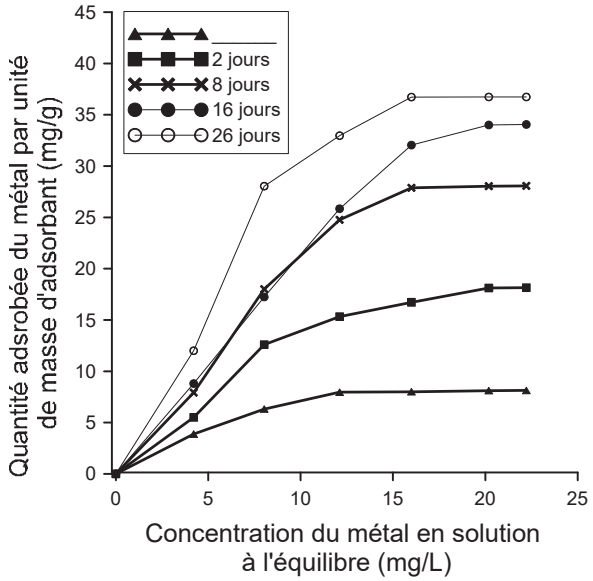


Figure V.27: Isotherme d'adsorption du cuivre par la chitine et ses dérivées désacétylées

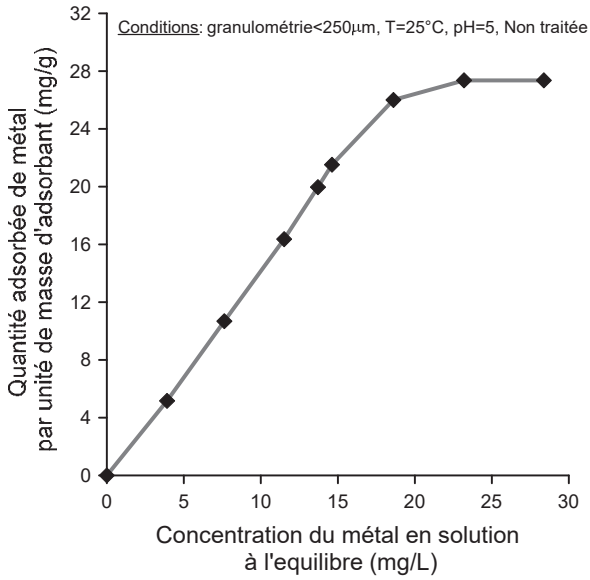


Figure V.28: Isotherme d'adsorption cuivre par paille de blé (A-NT)

V.5.2. Isothermes d'adsorption du Chrome par les différents polymères

Les graphes des figures V.29 et V.30 représentent les isothermes d'adsorption du chrome par la chitine et par ses formes désacétylées durant 2, 8, 16 et 26 jours et par la paille de blé (NT-A)

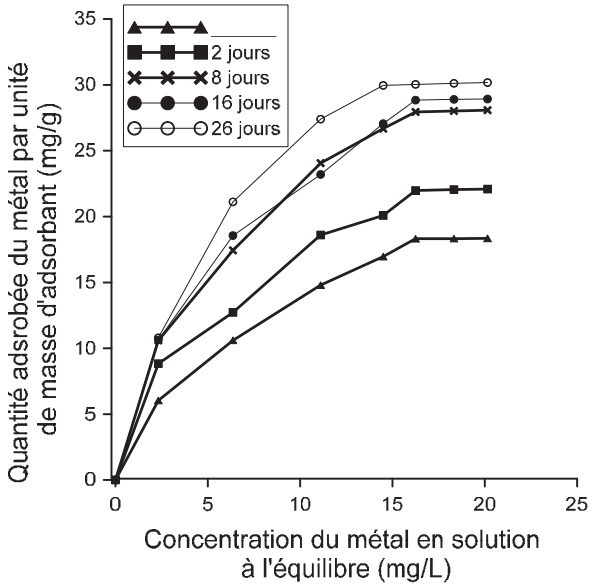


Figure V.29: Isotherme d'adsorption du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées

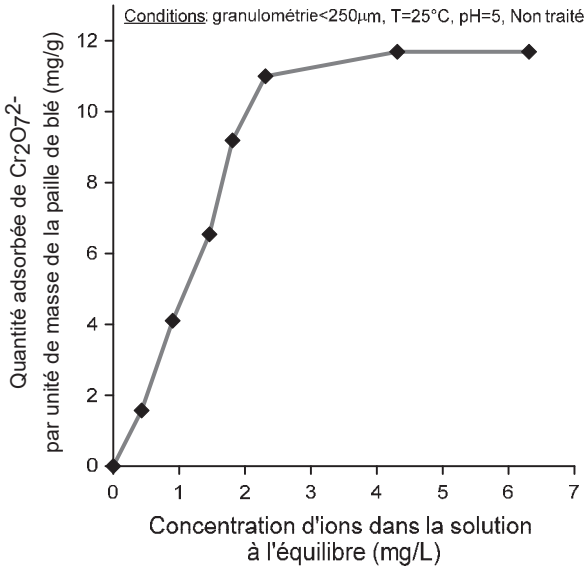


Figure V.30: Isotherme d'adsorption chrome par paille de blé (A-NT)

Les isothermes d'adsorption du cuivre sur tous les polymères sont sous la forme qui correspond à l'isotherme de type (I) comme il est illustré par la figure V.31.

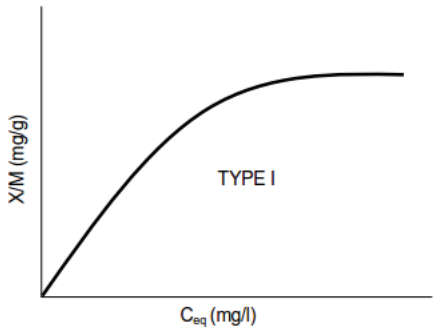


Figure V.31: Isotherme d'adsorption de type I

Étant donné l'équation(V.16),

$$C_{eq} = C_{\text{int}} - C_{sol} \qquad \text{(V.16)}$$

où C_{sol}: la concentration d'ion du cuivre dans la solution, les isothermes montrent que plus la concentration du cuivre diminue dans la solution, plus elle augmente sur le biosorbant (courbe croissante et concave par rapport à l'abscisse) jusqu'à l'atteinte de l'équilibre entre les deux phases liquide et solide, celui-ci correspond au point de saturation.

V.5.3. Résultats des modèles empiriques étudiés

Le tableau V.11 regroupe les paramètres de Langmuir, Freundlich, Redlish-peterson et le modèle hybride calculés/déterminés pour les isothermes d'adsorption et cela pour les différents polymères faisant l'objet de notre étude.

Tableau V.11: Les paramètres d'adsorption des ions Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ par les biosorbants selon des différents modèles d'équilibre

Modèle / Ion métallique	Modèle d'isotherme de Langmuir			Modèle d'isotherme de Freundlich			Modèle d'isotherme de Redlich-Peterson				Modèle d'isotherme Hybride			
	K_L (L/mg)	b	R^2	p	n	R^2	K_R	a_R	g	R^2	K_H	b_R	n_H	R^2
Chitine														
Cu^{2+}	1.0407	0.0315	0.9062	2.3231	2.2967	0.9117	0.6529	0.0042	1.9418	0.9965	-0.0390	-0.2114	0.8920	0.9129
$Cr_2O_7^{2-}$	2.4727	0.0842	0.9951	3.9112	1.8585	0.9893	3.6880	0.2105	0.8793	0.9941	0.1177	-0.0058	0.6650	0.9204
Chitosane														
Cu^{2+}	3.6778	0.0874	0.9504	5.8401	1.5618	0.9010	3.4920	9.4992e-	2.7981	0.9553	0.1998	-0.0067	0.9810	0.8444
$Cr_2O_7^{2-}$	4.6520	0.1692	0.9933	7.8169	2.0693	0.9636	5.2780	0.0453	1.3374	0.9984	0.0145	-0.0091	0.8420	0.8731
Fibres lignocellulosiques														
Cu^{2+}	0.3891	0.0038	0.9442	0.4363	1.1238	0.9448	0.6529	0.5822	0.1989	0.9448	2.5723	0.1085	0.7800	0.9808
$Cr_2O_7^{2-}$	5.0216	0.4598	0.9482	4.2619	1.3319	0.8475	7.4920	0.7372	0.4155	0.8498	0.0016	0.1096	2.1100	0.8211

On peut dire que les valeurs des MSR montrent que le modèle le Redlish-Peterson reflète mieux les résultats expérimentaux en ce qui concerne l'adsorption du cuivre par la chitine (R^2

=0.9941). Pour les bichromates, c'est le modèle de Langmuir (R^2 =0.9951). Pour le chitosane, il semble que le modèle de Redlish-Peterson est mieux adapté aux résultats expérimentaux ou (R^2 =0.9553) en cas du cuivre et (R^2 =0.9984) en cas du chrome. Le modèle hybride proposé montre sa performance dans la modélisation de l'adsorption du cuivre par la paille de blé (R^2 =0.9808) alors que pour l'adsorption du chrome, le modèle de Langmuir est plus performant (R^2 =0.9482). Suite à ces résultats on peut dire que les hypothèses mécanistiques liées au phénomène d'adsorption observé sont celles suggérées par le modèle de Langmuir, à savoir une adsorption en monocouche sur des sites actifs d'affinités similaires (Langmuir, 1916).

V.6. Analyse par FT-IR des biosorbants au cours des étapes de traitement et d'adsorption

V.6.1. Cas de la chitine et de ses dérivés

Si on compare le spectre FTIR de la poudre brute (figure V.32) avec celui de la chitine (figure V.34), on remarque que les pics identifiés n'ont ni les mêmes transmittances (T%) ni les mêmes nombre d'onde ν que les pics de la chitine. Ceci peut être expliqué par le fait que la poudre brute est mélangée avec des protéines et des sels minéraux qui entrent en interaction avec la chitine et modifient par conséquent l'absorption des modes vibrationnels des liaisons de celle-ci, ce qui modifie le nombre d'onde et la transmittance de ces liaisons dans le spectre de la poudre brute. Après le traitement de déminéralisation et de déprotéinisation de la poudre brute, on remarque que les valeurs des pics de la poudre s'approchent nettement des valeurs des pics de la chitine (figure V.33).

Le pic caractéristique de la liaison C-O de CO_3^{2-} des carbonates de calcium $CaCO_3$ apparaît au nombre d'onde 871.8 cm^{-1} dans le spectre FTIR de la poudre brute. Ce pic disparaît après déminéralisation, ce qui confirme que le $CaCO_3$ est éliminé de la poudre brute durant le traitement de déminéralisation.

Dans le spectre de la chitine (figure V.33) le pic attribué au mode vibrationnel des liaisons C=O du groupe amide (O=C-NH) apparaît à 1651.0 cm^{-1}, la liaison C-N du même groupe apparaît à 1319.2 cm^{-1} tandis que la liaison N-H des amides donne des pics dans la zone de nombre d'onde de 3100 à 3500 cm^{-1} relatifs aux amides libres et associés. Quatre pics attribués aux liaisons C-O-C et C-O des liaisons glucosidiques apparaissent à 1180, 1115, 1060, 1026.1 cm^{-1}, le pic de translation vibrationnelle à 1210 cm^{-1} est attribué aux liaisons C-H présentes dans l'unité D-glucosamine.

Le chitosane et la chitine sont des polymères de même structure chimique globale et ne se distinguent que par la proportion relative des unités N acétyl-glucosamine et glucosamine qui les constituent. La ressemblance entre le spectre FTIR de la chitine (figure V.33) et celui de la forme désacétylée de la chitine (figure V.34).

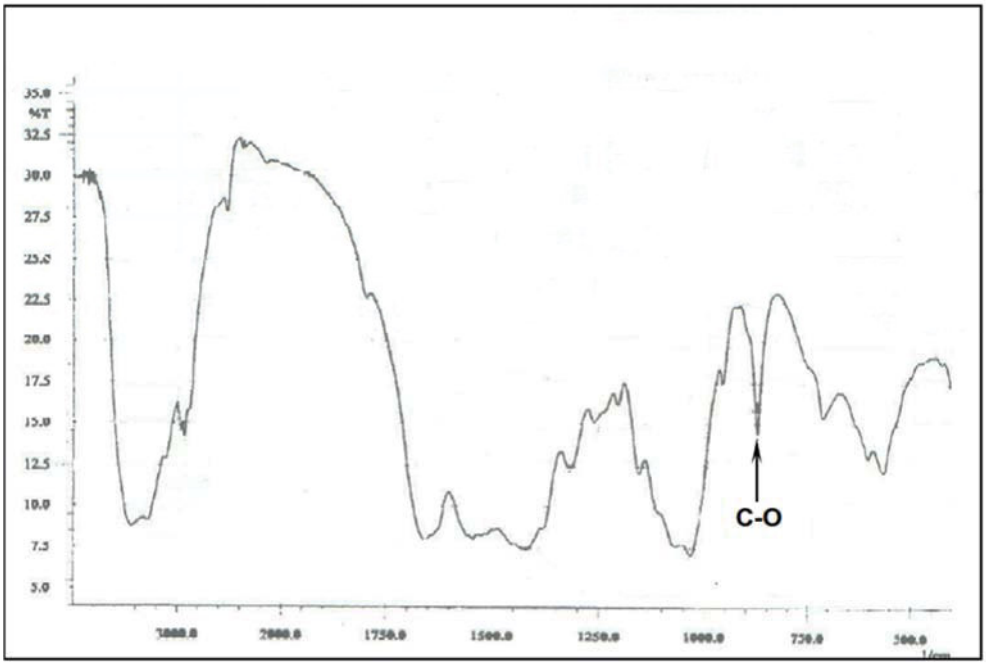


Figure V.32: Spectre FTIR de la poudre brute de chitine avant traitement

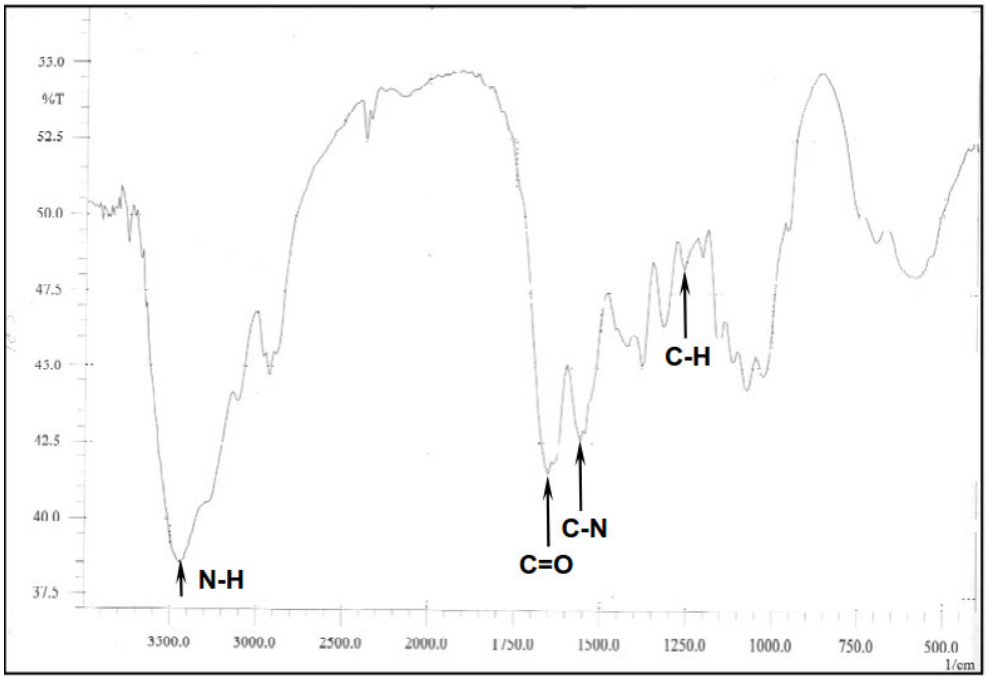


Figure V.33: Spectre FTIR de la chitine après les traitements de déminéralisation et de déprotéinisation

La différence structurale entre la chitine et le chitosane est plus remarquable dans le stade final de desacétylation c'est-à-dire après 26 jours de desacétylation. Dans le spectre FTIR du chitosane (Figure V.34), on remarque l'absence totale du pic caractéristique du groupe –CH_3 dans sa zone prévue 1170-1300 cm^{-1}, et l'absence des pics caractéristiques des amides I, II et III dans la zone 3100-3500 cm^{-1}. La liaison N-H des amines –NH_2 donne deux pics très clairs dans le spectre FTIR du chitosane : à 3433.1 cm-1 et à 1596.9 cm^{-1} tandis que le pic de liaison C=O de l'amide disparaît de la zone 1650-1700 cm^{-1}.

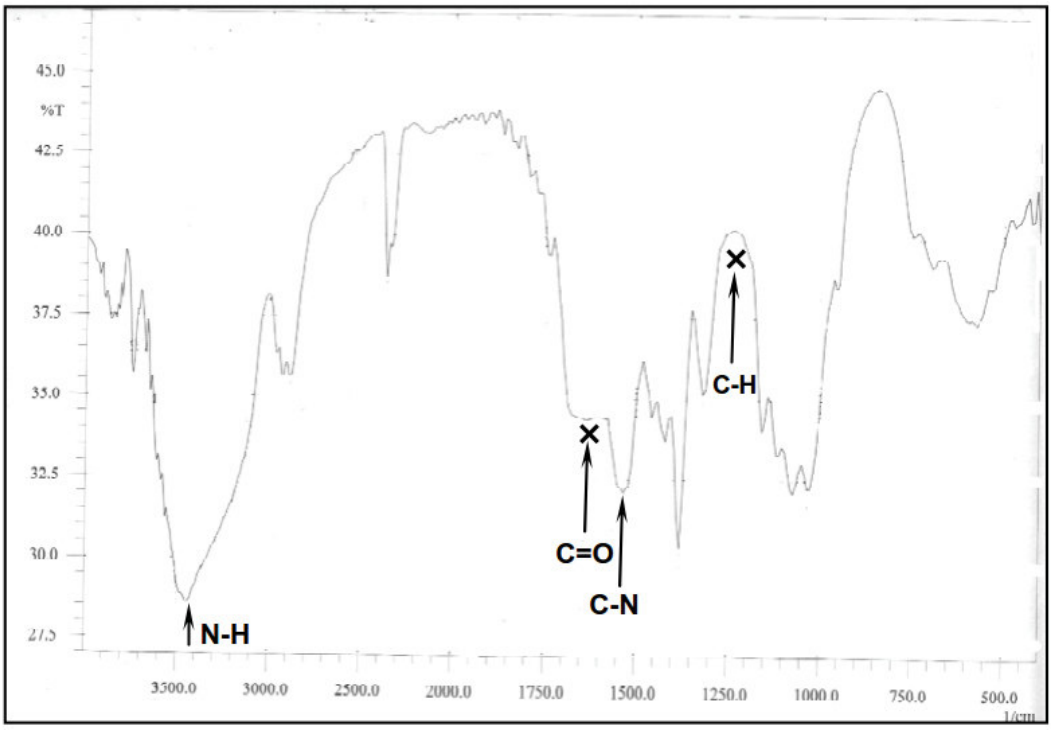


Figure V.34: Spectre FTIR de la chitine après 26 jours de désacétylation

D'après les spectres obtenus, l'adsorption des ions métalliques par la chitine désacétylées durant 26 jours fait appel à un établissement de liaisons chimiques, le chitosane forme avec l'ion du cuivre une liaison Cu-O dont le mode vibrationnel apparaît à 625 cm^{-1} (figure V.35), tandis qu'avec l'ion de bichromate le pic à 650 cm^{-1} (figure V.36) est attribué au mode vibrationnel de la liaison N-O.

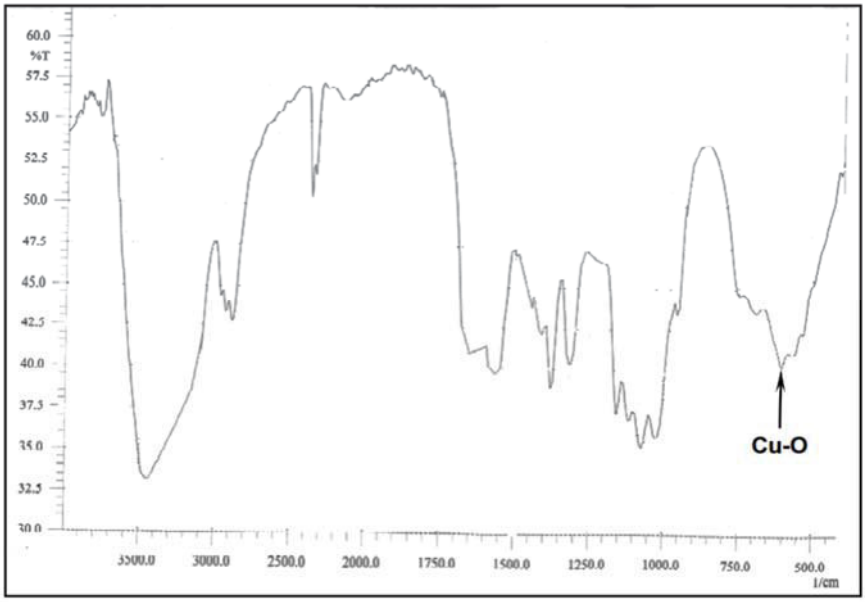


Figure V.35: Spectre FTIR du chitosane désacétylée pendant 26 jours après l'adsorption du cuivre

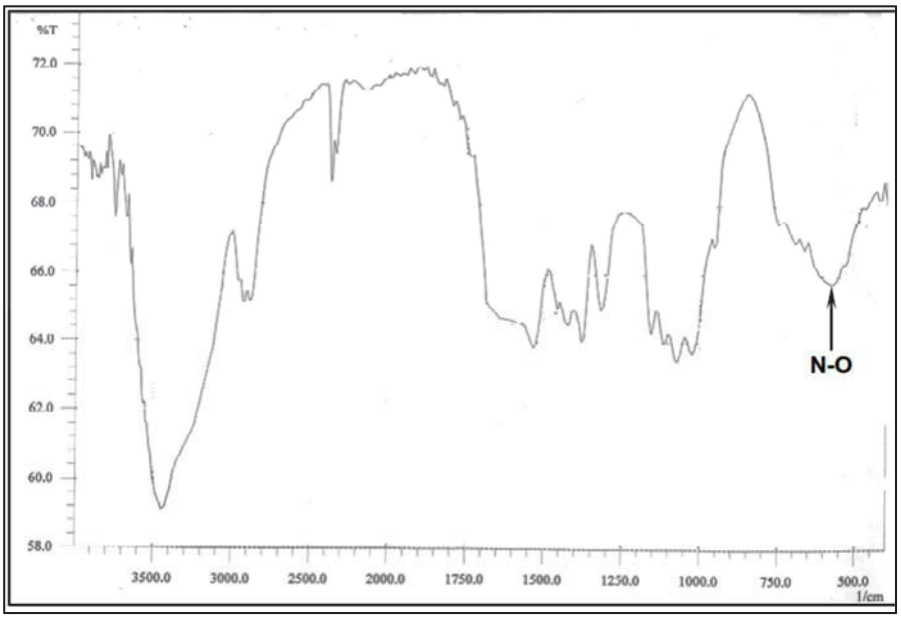


Figure V.36: Spectre FTIR du chitosane désacétylée pendant 26 jours après l'adsorption du bichromate

V.6.2. Cas des fibres lignocellulosique de la paille de blé

Les spectres FTIR de la paille de blé brute et traitée (NT-sorbant, H-sorbant et Ca-sorbant) obtenus par le spectrophotomètre montrent des pics relativement intenses à 3433, 1635 et 1050 cm^{-1}, et moins intenses à 2923, 1730, 1415, 1450, 1377, 1340, 1260, 1160, 1125 et 904 cm^{-1} (figure V.37, V.38 et V.39). Toutes ces bandes peuvent bien être associées à la structure lignocellulosique des fibres de la paille de blé (Hartzell-Lawson et Hsieh, 2000). La région des pics 3420-3433 cm^{-1} est attribuée à la liaison O-H et les pics 1635 et 1050 cm^{-1} indiquent respectivement N-H amide et l'hydroxyle C-O. Le pic 2923 cm^{-1} caractérise la liaison C-H dans la majorité des matériauxorganiques, tandis que les pics de la région 1415-1450 et 1340 cm^{-1} sont attribués aux groupes hydroxyles de la structure de cellulose. La région des bandes d'absorption 1730-1740 cm^{-1} dénote la présence de carbonyle ester (C=O) et associe à l'estérification des groupes d'hydroxyle de fibres lignocellulosiques (C. Q. Yang, 1993), ou peut représenter les acides gras, ou amides (Hartzell-Lawson et Hsieh, 2000), ou également peut résulter de la liaison carbonyle dans le groupe acétyle ester dans l'hémicellulose(Bolker et Someville 1963). La bande 1740 qui correspond au méthyle ester, enrichie en général la partie des vaisseaux cellulaire du végétal (au niveau de la tige) (Kačuráková, Capek, Sasinková, Wellner et Ebringerová, 2000). Le changement de la structure des fibres de la paille de blé après traitement au H_2SO_4 et au $Ca(OH)_2$ apparaît clairement près des régions de 3400 et 1745-1000 cm^{-1} avec l'apparition de nouveaux pics à 1330, 1415, 1450, 1550, 1625, 1665 et 1745 cm^{-1} 1740 cm^{-1} pour H-paille (Figure V.38) attribués respectivement aux groupement (OH), amide II, amide I et carbonyle. Le pic à 2923.9 cm^{-1} est remplacé par 2854 cm^{-1} qui représente également une caractéristique des matériaux organiques. Pour l'échantillon Ca-sorbant (Figure V.39), le traitement de H- sorbant paille par $Ca(OH)_2$ fait disparaître les pics à 2854, 1745, 1665, 1550, 1540, 1504, cm^{-1} qui peuvent

être responsable de la diminution de la sorption, tandis que les pics à 1650 amide I, 1450 (OH) deviennent moins intenses.

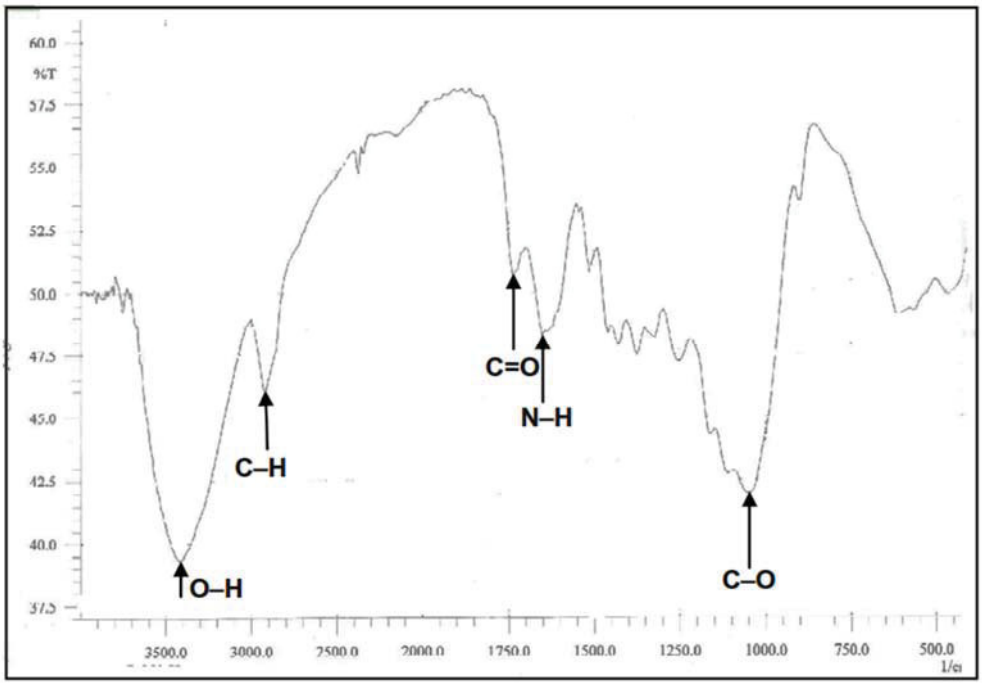


Figure V.37: Spectre FTIR de la paille de la paille (>250) non traitée.

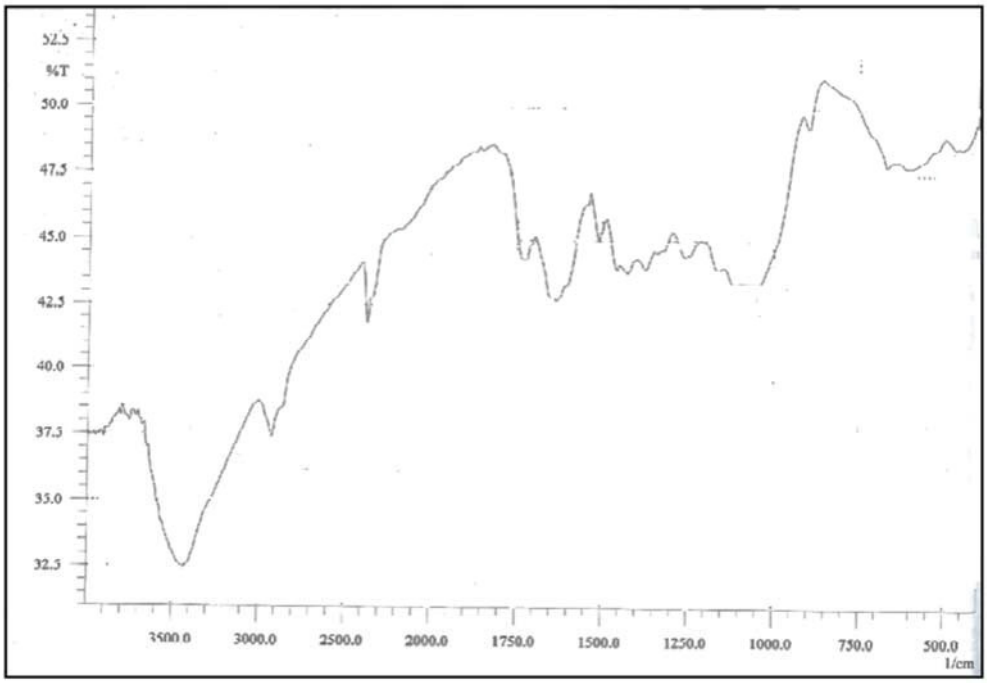


Figure V.38: Spectre FTIR de la paille traitée avec H_2SO_4

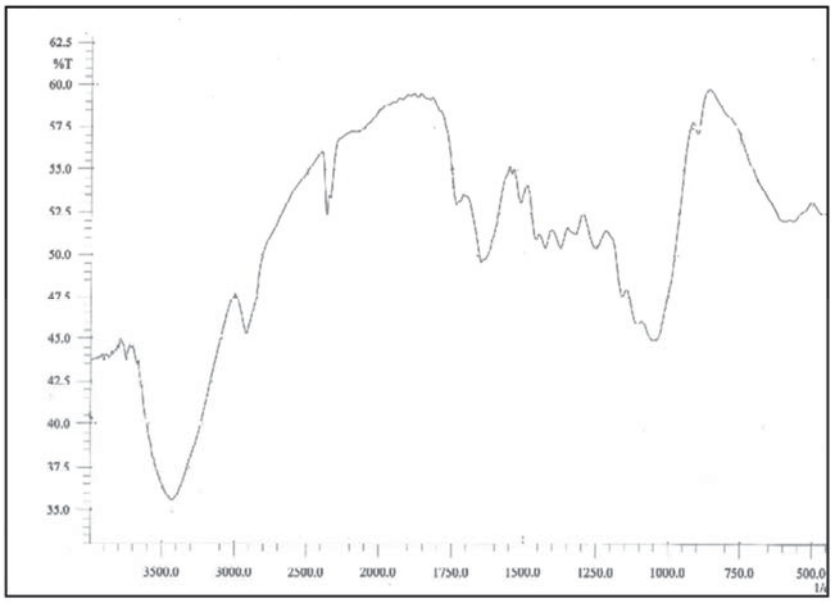


Figure V.39: Spectre FTIR de la paille traitée avec $Ca(OH)_2$

Sur la figure V.38 et V.40, sont présentés les spectres relatifs à H- sorbant après adsorption de Cu^{2+} et de $Cr_2O_7^{2-}$. L'apparition des pics plus ou moins intenses à 1375, 1070, peut être attribuée aux complexes formés de $Cu(OH)^+$. Les autres pics non spécifiques à 700, 760, 850 et 900 cm^{-1} indiquent en générale la présence des acides gras, esters, lipides, et protéines dans la cuticule et la paroi primaire cellulaire. Cependant, leur intensité inhabituelle peut être expliquée probablement par la fixation de Cu sous forme de complexes. La figure V.41 montre la présence d'un pic à 650 cm^{-1} attribué à la liaison N-O.

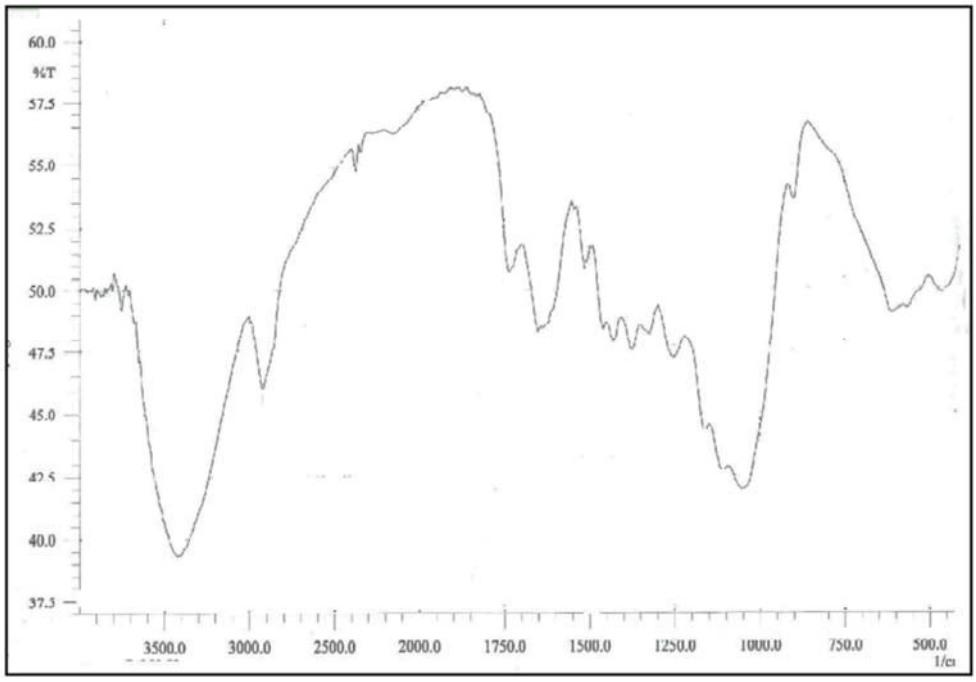


Figure V.40: Spectre FTIR de la paille traitée avec H_2SO_4 après l'adsorption du cuivre.

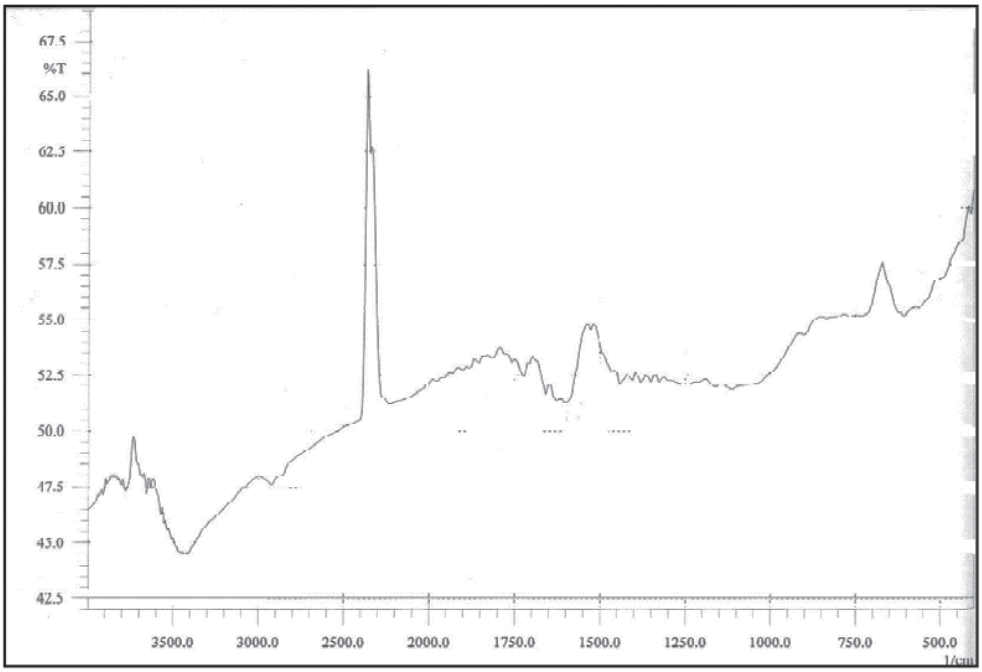
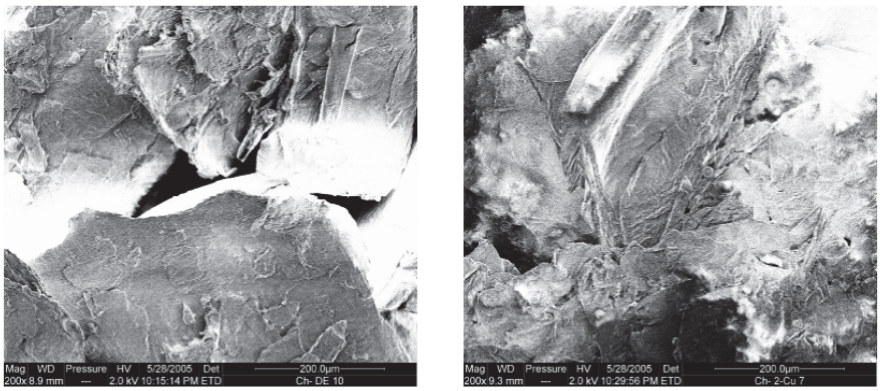


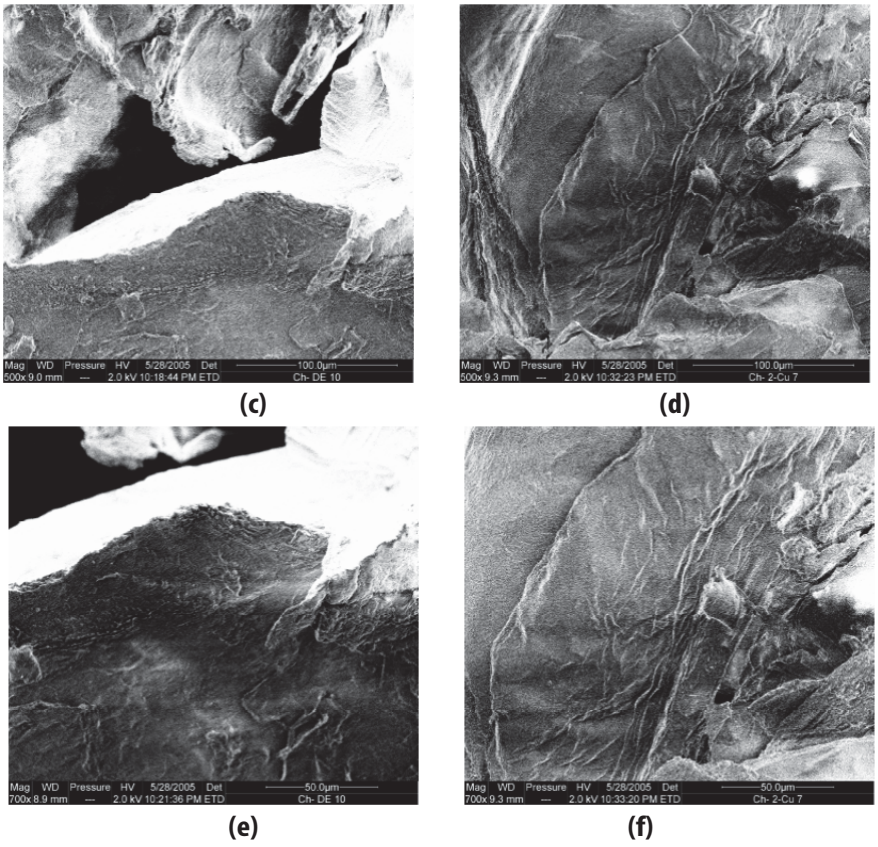
Figure V.41: Spectre FTIR de la paille traitée avec H_2SO_4 après l'adsorption du bichromate

V.7. Étude morphologique des polymères

Les images obtenues par la microscopie à balayage des différents adsorbants avant et après l'adsorption du cuivre et du chrome sont présentées sur les figures V.42 et V.43. Ces images morphologiques avec différent agrandissements montrent d'un côté la structure fibrillaire des trois polymères (structure de vaisseaux cellulaires avec la chitine et le chitosane) et de l'autre côté l'aspect de surface de la chitine, du chitosane et de la paille de blé avant et après la biosorption du cuivre et du chrome. En effet on notera qu'une légère modification en surface semble être visible par des zones blanchâtres sur la surface, montrant probablement la création d'une nouvelle zone d'interaction attribuée à l'adsorption du métal.

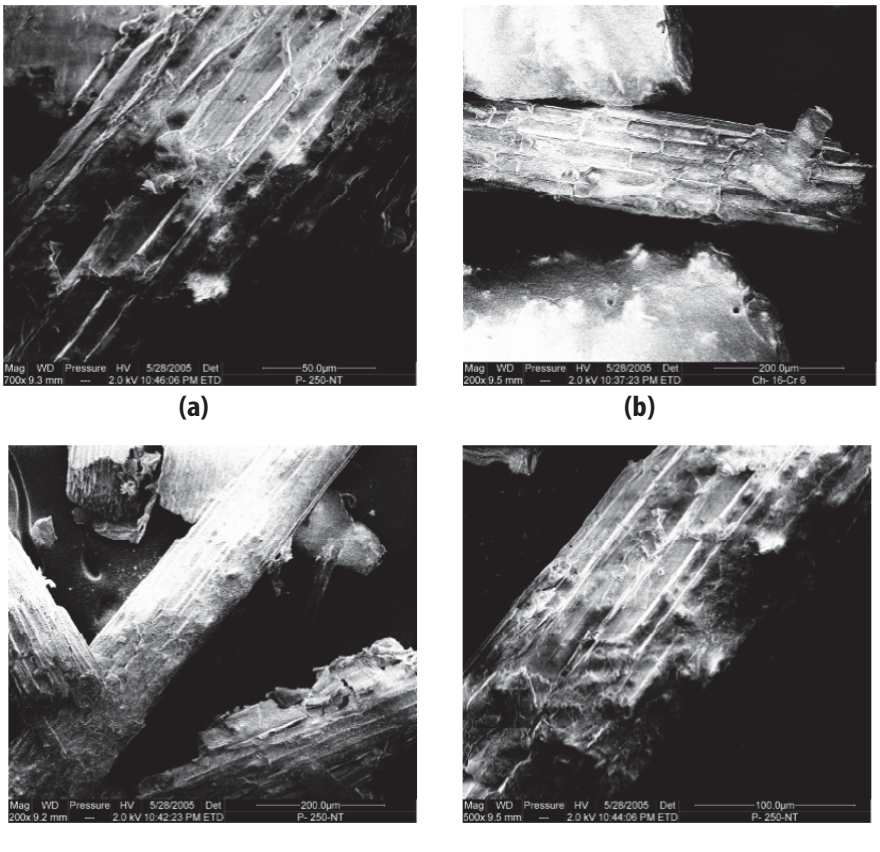


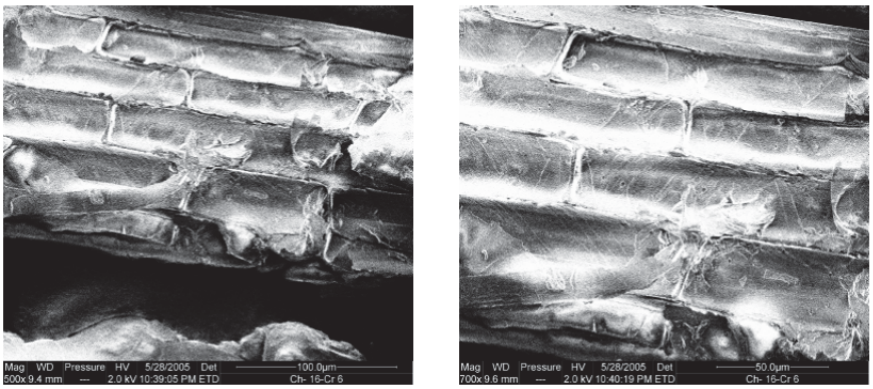
(a) **(b)**



(a) Chitine x200. (b) Chitine x200, après adsorption du cuivre. (c) Chitosane x500. (d) Chitosane x500, après adsorption du cuivre. (e) Chitosane x700. (f) Chitosane x700, après adsorption du chrome.

Figure V.42: Image microscopique de la chitine et du chitosane





(e) (f)

(a) Paille de blé non traité x200. (b) Paille de blé non traité x500, après adsorption du cuivre. (c) Paille de blé H-traité x700, (d) Paille de blé H-traité x200, non après adsorption du cuivre. (e) Paille de blé Ca-traité x500 après adsorption du chrome. (f) Paille de blé Ca-traité x700, après adsorption du chrome.

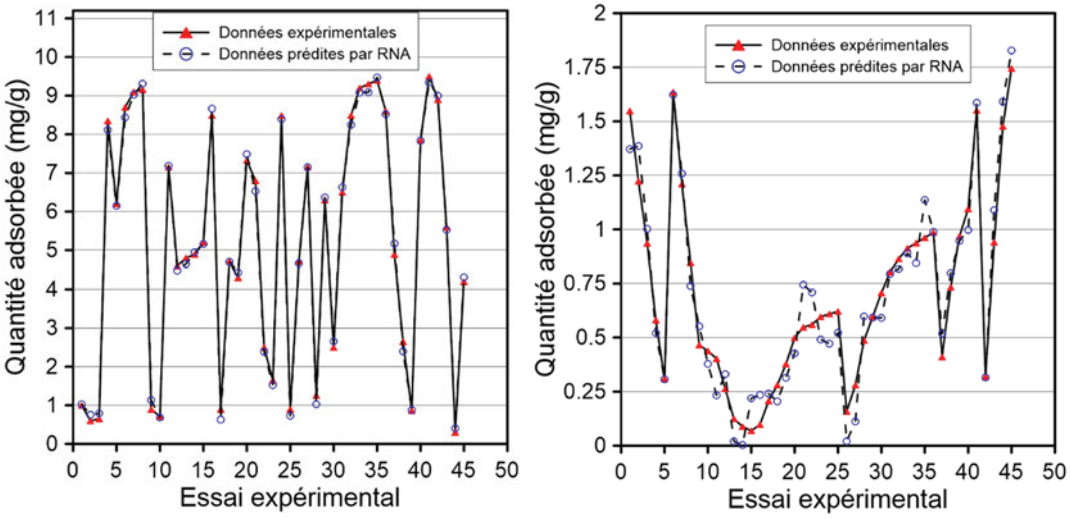
Figure V.43: Image microscopique du matériau lignocellulosique

V.8. Prédiction de la cinétique d'adsorption des ions métalliques et de l'effet des paramètres opérationnels en utilisant deux techniques d'intelligence artificielle

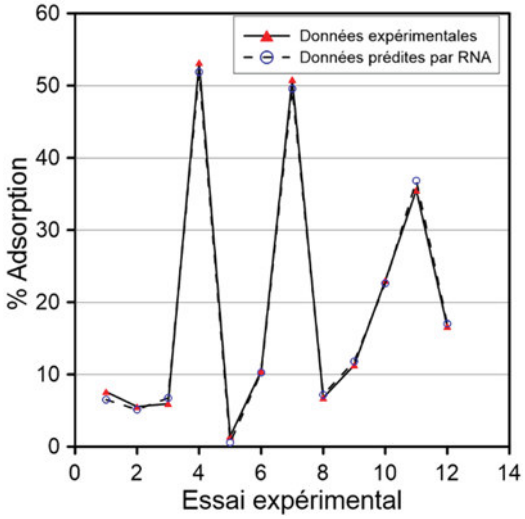
V.8.1. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cuivre, Chrome, Nickel et plomb) par des déchets naturels en utilisant un modèle ANN

La performance des ANNs appris pour la prédiction des données expérimentales peut être révélé par l'étroitesse entre les données de l'expérimental et les valeurs prédites par le modèle neuronale donnée dans la figure V.44. L'ANN est jugé très efficace dans la prédiction de la capacité d'adsorption dans la gamme des données contenues dans l'ensemble d'apprentissage.

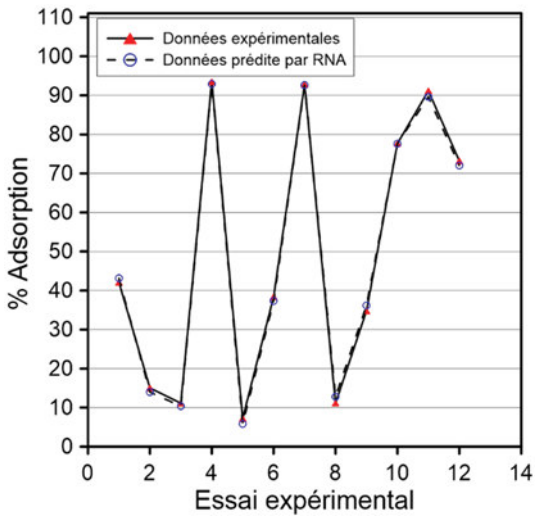
La figure. V.44 représente une comparaison entre les données de sortie simulée par ANN et les données expérimentales (12 ensembles pour ANN_1 et 45 ensembles pour ANN_2). L'erreur relative maximale est de 0,2 mg/g pour ANN_1 et 1,9% pour ANN_2. Les résultats des taux d'adsorption prédits obtenu par les ANNs sont aussi proches qu'avec les données d'apprentissage et de test fournies au réseau.



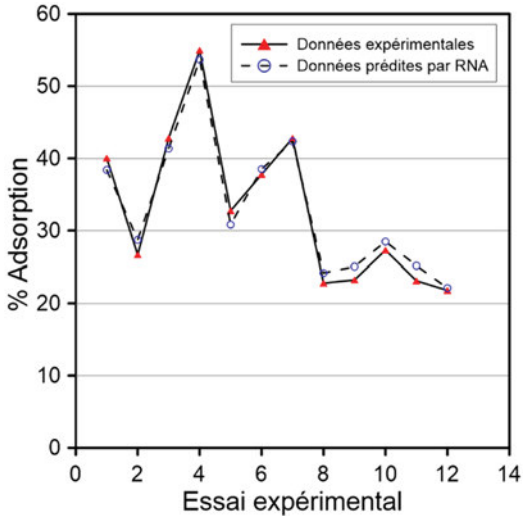
(a: le couple WCC/Cu) (b: le couple MB/Cr)



(c: le couple AC/Pb)



(d: le coule OK/Ni)



(e: le couple OP/Ni)

Figure V.44: Taux d'adsorption expérimentale et prédit par ANN

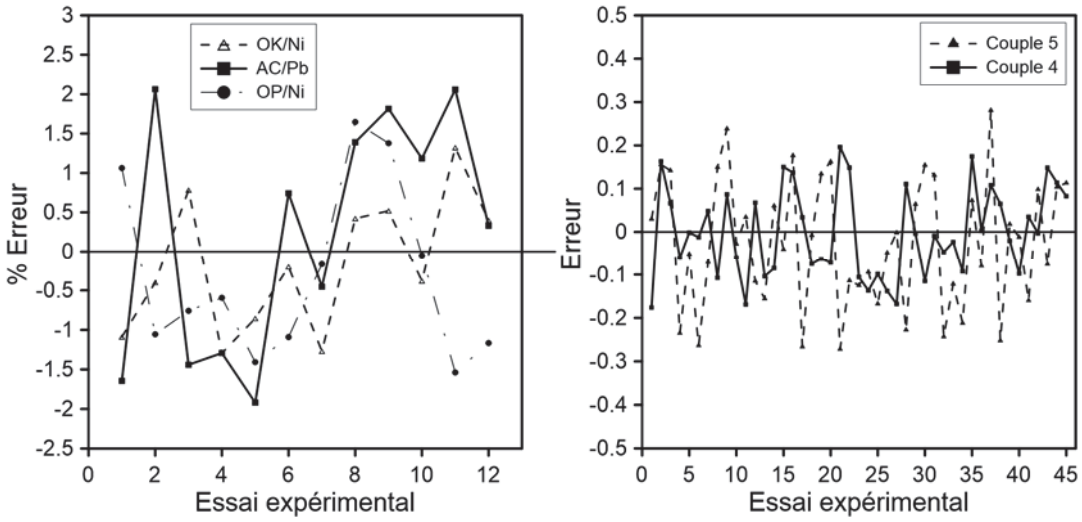


Figure V.45: Erreur relative entre les taux d'adsorption expérimentale et prédit par réseaux de neurones artificiels (ANN)

Tableau V.12: Simulation et validation des données de l'adsorption des métaux par les différents biosorbants

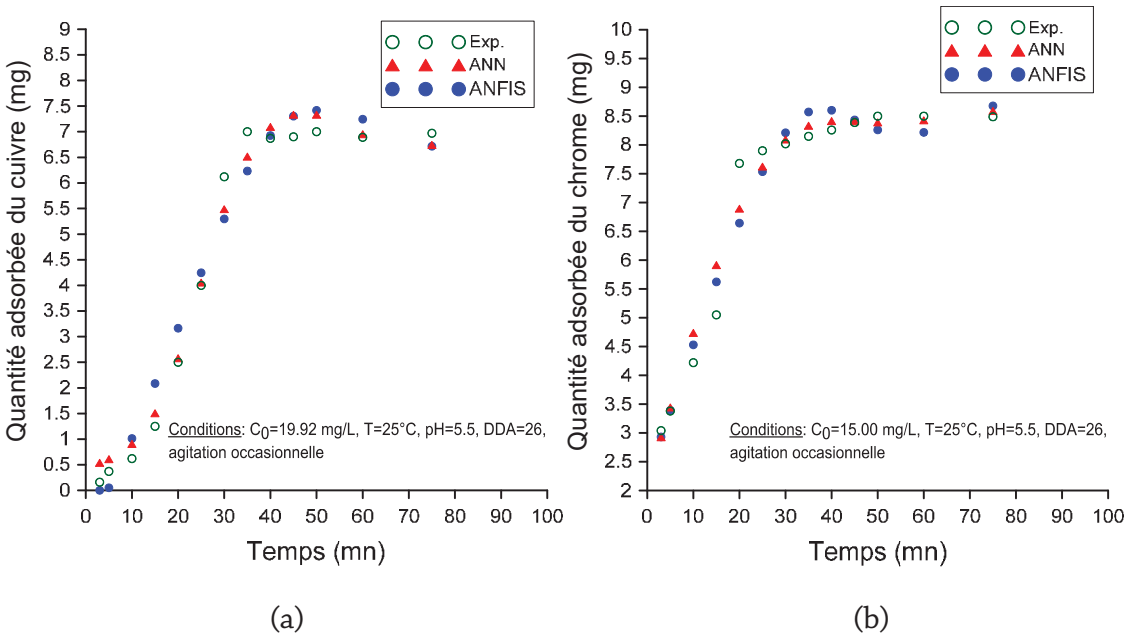
Expérience	Couple	T (°C)	pH	C_{in} (mg/g)	t_c (min)	I_s (mol.m^3)	S_a (rpm)	W_a (g)	Taux expérimental	Taux simulé	Erreur relative	Pourcentage de l'erreur relative
1	1	20	6	-	3	0	100	1.00	4.711 mg/g	4.640 mg/g	-0.071	-1.518
2	1	20	6	-	10	0	100	1.00	7.324 mg/g	7.221 mg/g	-0.103	-1.408
3	1	20	6	-	20	0	100	1.00	8.308 mg/g	8.211 mg/g	-0.097	-1.171
4	1	20	6	-	90	0	100	1.00	7.568 mg/g	7.611 mg/g	0.043	0.570
5	1	20	6	-	5	0	600	1.00	7.834 mg/g	7.772 mg/g	-0.062	-0.794
6	1	20	6	-	20	0	600	1.00	8.347 mg/g	8.479 mg/g	0.132	1.576
7	1	20	6	-	60	0	600	1.00	9.161 mg/g	9.079 mg/g	-0.082	-0.900
8	1	20	6	-	120	0	600	1.00	8.885 mg/g	9.072 mg/g	0.187	2.108
9	2	30	2	5	10	0	0	1.00	0.097 mg/g	0.101 mg/g	0.004	3.965
10	2	30	2	10	10	0	0	1.00	0.158 mg/g	0.161 mg/g	0.003	1.723
11	2	30	2	25	10	0	0	1.00	0.910 mg/g	0.912 mg/g	0.002	0.266
12	2	30	2	50	10	0	0	1.00	1.941 mg/g	1.922 mg/g	-0.019	-1.000
13	2	10	2	20	10	0	0	1.00	0.124 mg/g	0.123 mg/g	-0.001	-0.943
14	2	20	2	20	10	0	0	1.00	0.827 mg/g	0.838 mg/g	0.011	1.327
15	2	30	2	20	10	0	0	1.00	0.936 mg/g	0.909 mg/g	-0.027	-2.886
16	2	50	2	20	10	0	0	1.00	0.548 mg/g	0.551 mg/g	0.003	0.510
17	3	25	7	10	15	200	0	1.00	54.04 %	52.907 %	-1.133	-2.097
18	3	25	7	10	15	200	0	1.00	42.79 %	41.329 %	-1.461	-3.414
19	3	25	7	10	15	200	0	1.00	35.50 %	36.843 %	1.343	3.783
20	3	25	7	10	15	200	0	1.00	22.80 %	21.712 %	-1.088	-4.773
21	3	25	2.5	10	15	0	0	1.00	40.04 %	39.564 %	-0.476	-1.190
22	3	25	4	10	15	0	0	1.00	42.80 %	44.249 %	1.449	3.385
23	3	25	7	10	15	0	0	1.00	54.04 %	54.837 %	0.797	1.476
24	3	25	9	10	15	0	0	1.00	50.74 %	50.571 %	-0.169	-0.333
25	4	25	3.5	10	30	0	0	0.10	53.18 %	52.167 %	-1.013	-1.905
26	4	25	3.5	30	30	0	0	0.10	39.27 %	38.424 %	-0.846	-2.153
27	4	25	3.5	50	30	0	0	0.10	22.18 %	22.687 %	0.507	2.284
28	4	25	3.5	10	30	0	0	0.55	53.18 %	52.109 %	-1.071	-2.013
29	4	25	3.5	10	30	0	0	1.00	50.84 %	50.139 %	-0.701	-1.379
30	4	25	3.5	10	30	0	0	0.10	35.52 %	35.584 %	0.064	0.181
31	4	25	3.5	10	10	0	0	0.10	23.00 %	22.827 %	-0.173	-0.753
32	4	25	3.5	10	30	0	0	0.10	53.18 %	53.988 %	0.808	1.519
33	5	25	3.5	10	30	0	0	0.10	91.16 %	91.410 %	0.250	0.275
34	5	25	3.5	30	30	0	0	0.10	63.24 %	62.210 %	-1.030	-1.629
35	5	25	3.5	50	30	0	0	0.10	42.10 %	41.465 %	-0.635	-1.508
36	5	25	3.5	10	30	0	0	0.55	91.16 %	89.690 %	-1.470	-1.613
37	5	25	3.5	10	30	0	0	0.55	77.67 %	77.172 %	-0.498	-0.642
38	5	25	3.5	10	30	0	0	1.00	73.21 %	74.696 %	1.486	2.029
39	5	25	3.5	10	10	0	0	0.10	21.86 %	21.768 %	-0.092	-0.420
40	5	25	3.5	10	30	0	0	0.10	91.16 %	90.071 %	-1.089	-1.194

Un réseau neuronal récurrent a été conçu et démontré à prédire la quantité d'adsorption de Cu, Pb, Cr et Ni par des déchets carbonisé de céréales, d'une biomasse méditerranéenne, du charbon actif, de noyaux d'olives et de la pulpe d'olive. Les résultats obtenus en utilisant deux réseaux de neurones multicouches montrent l'efficacité du modèle à prédire les résultats expérimentaux pour l'adsorption de métal par les différents adsorbants naturels. Ceci peut être observé à travers les valeurs d'erreur trouvé qui sont de 0,2 mg / g sont pour la ANN_1 pour COE / couples Cu, BM / Cr et 1,9% pour le ANN2 pour AC / Pb, OK / Ni et couples OP / Ni respectivement. Cette partie de notre travail a été publiée comme chapitre dans un livre par édité par Springer (Dincer, Colpan, Kizilkan et Ezan, 2015).

V.8.2. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques (Cu^{2+}et $Cr_2O_7^{2-}$) par la chitine et ses dérivés désacétylées en utilisant les modèles ANN et ANFIS

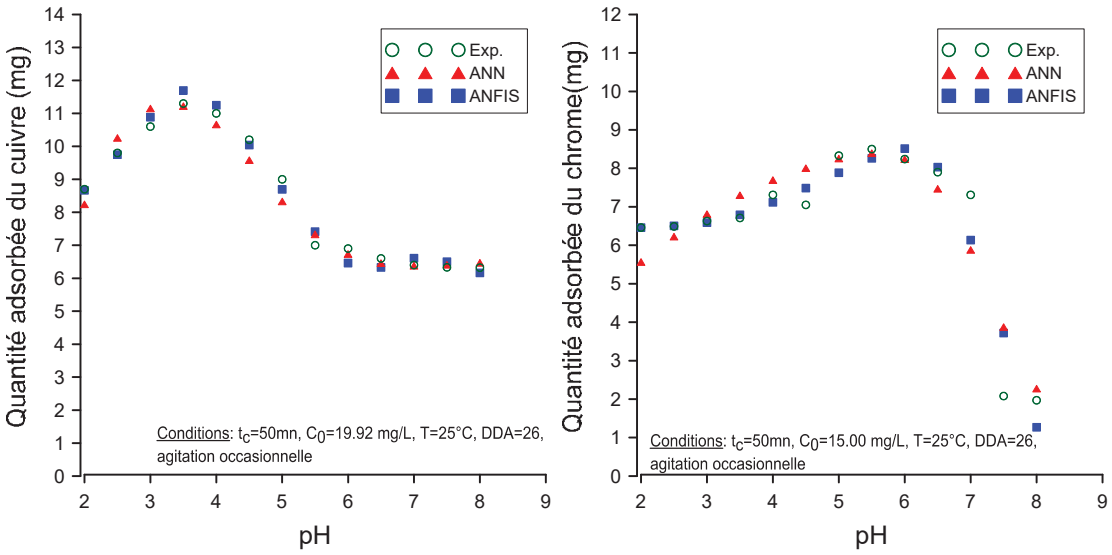
V.8.2.1. Tests

Les figures V.46 à V.50 représentent une comparaison de l'effet des différents paramètres opératoires sur de la prédiction de l'adsorption du cuivre et du chrome par les modèles neuronaux et neuroflous.



(a) (b)

Figure V.46 Cinétique de l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par la chitine et ses dérivées désacétylées et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANN et ANFIS



(a) (b)

Figure V.47: Effet du pH sur de l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par la chitine et ses dérivées désacétylées et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANN et ANFIS

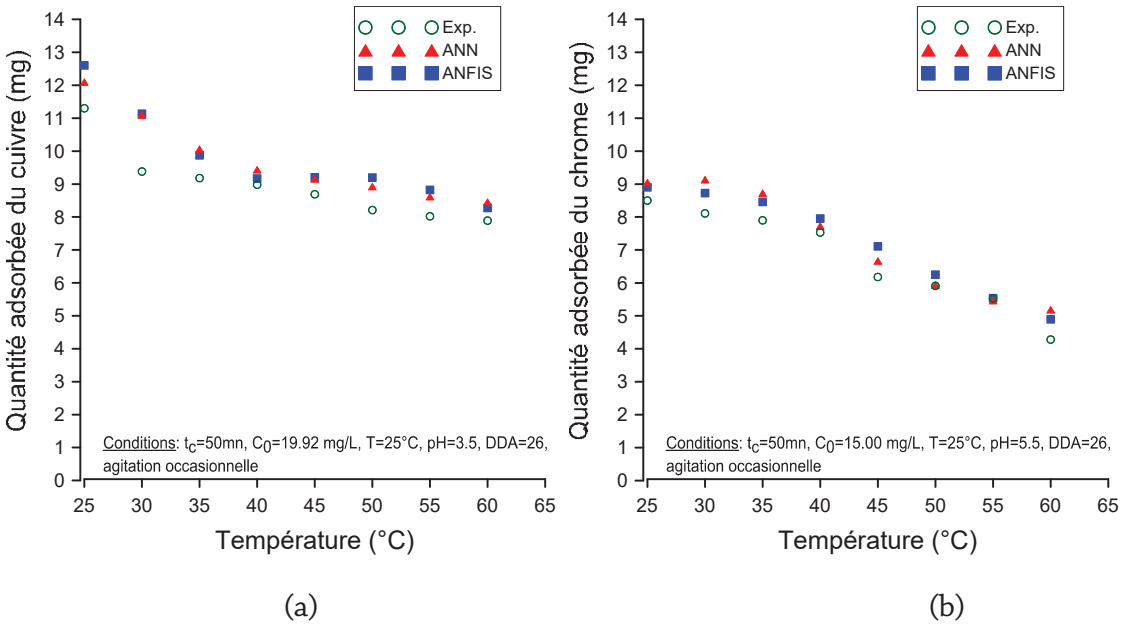


Figure V.48: Effet de la température sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par la chitine et ses dérivées désacétylées et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANN et ANFIS

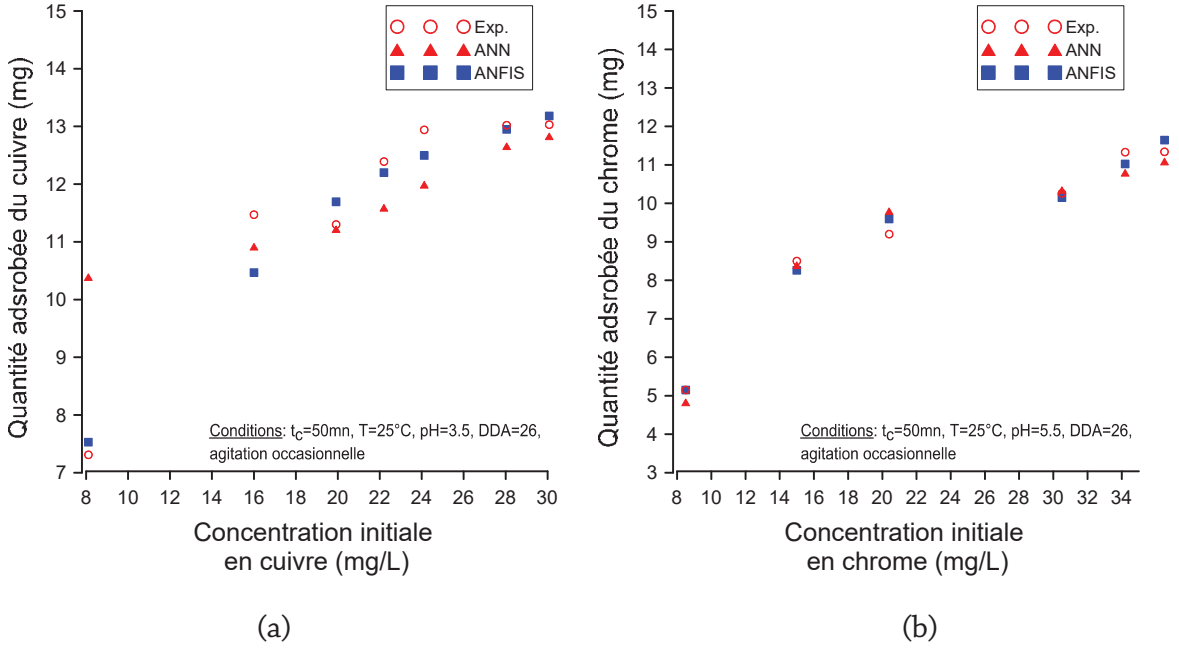
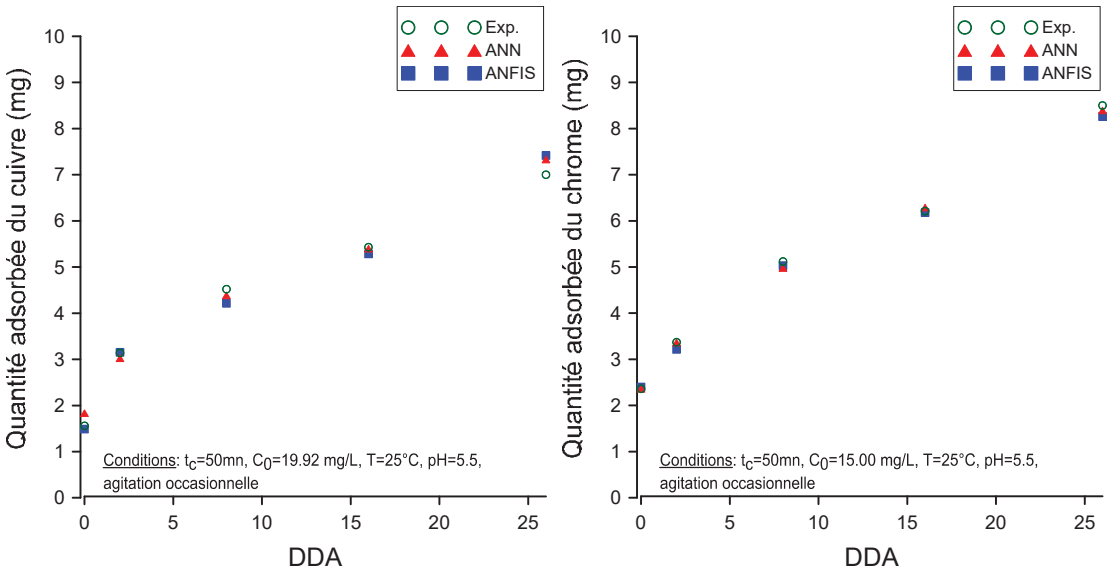


Figure V.49: Effet de la concentration initiale en métal sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par la chitine et ses dérivées désacétylées et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANN et ANFIS

Les résultats obtenus en utilisant les deux techniques intelligentes ANN et ANFIS montrent l'efficacité des deux modèles dans la prédiction des résultats expérimentaux de l'adsorption du cuivre et du chrome par la chitine et ses dérivées désacétylées ou l'en remarque des valeurs similitude de valeurs pour les données expérimentales et celles données par les architectures intelligentes. Il reste à valider ces deux modèles pour plus de démonstration.

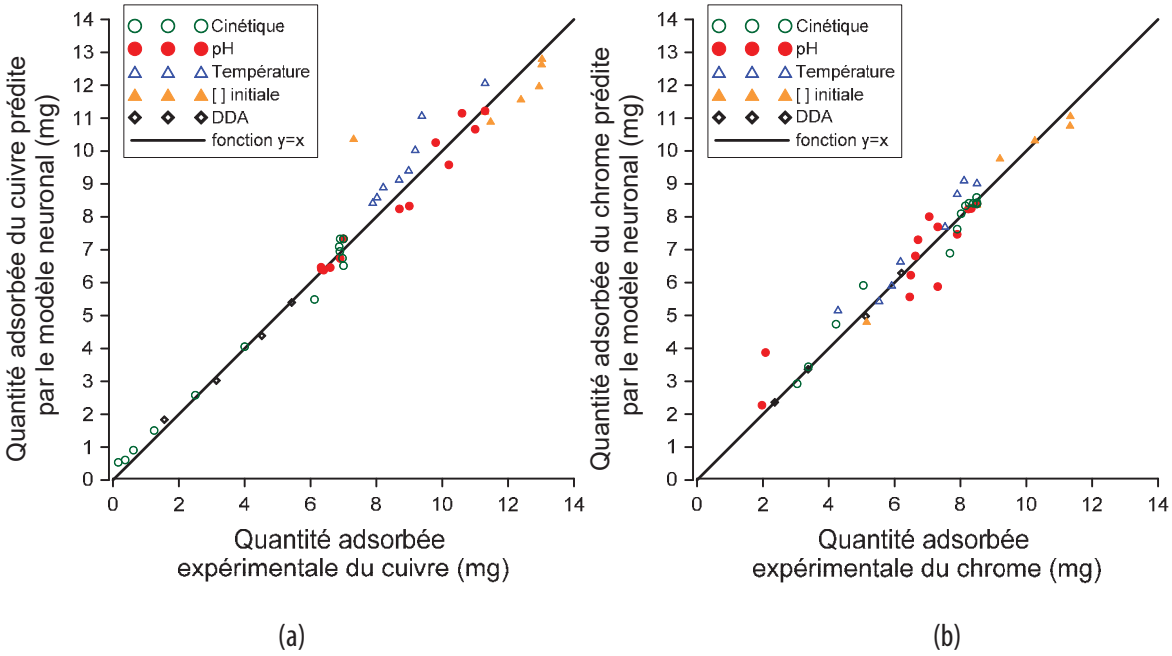


(a) (b)

Figure V.50: Effet du degré de désacétylation sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par la chitine et ses dérivées désacétylées et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANN et ANFIS

V.8.2.2. Validation

Les figures V.52 et V.53 illustrent le nuage de point formé en traçant les taux d'adsorption du cuivre et du chrome par ANN et ANFIS en fonction des données expérimentales en prenant en compte tous les paramètres opératoires.



(a) (b)

Figure V.51: Prédiction de l'adsorption du (a) cuivre et (b) du chrome par ANN en fonction des données expérimentales par la chitine et ses dérivées

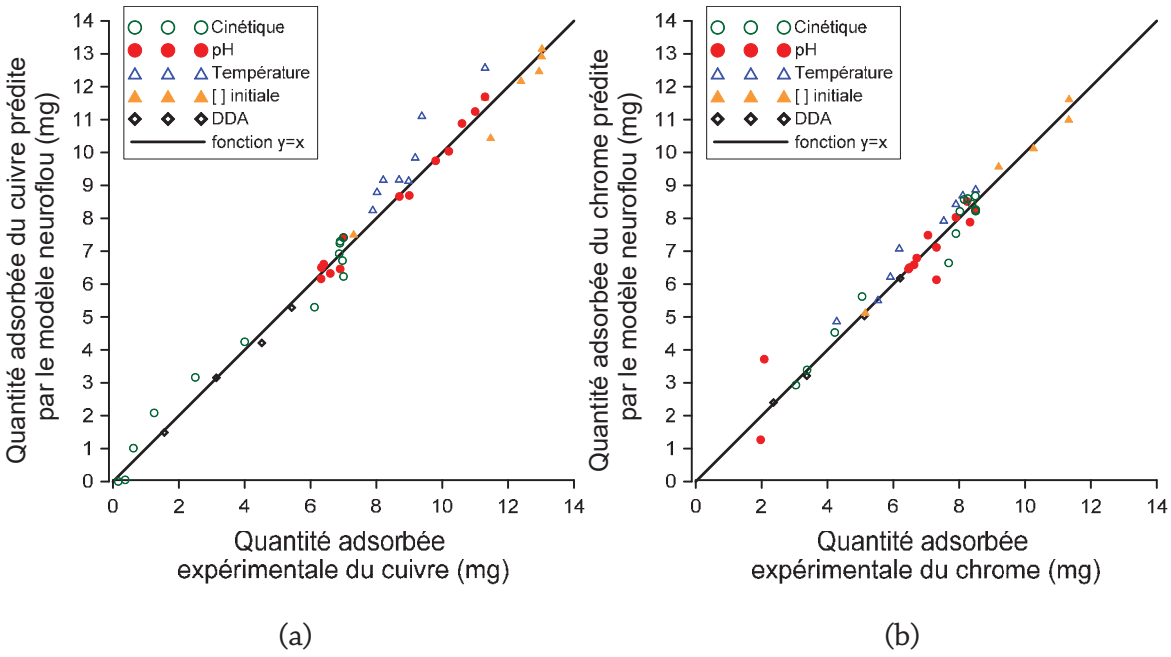


Figure V.52: Prédiction de l'adsorption du (a) cuivre et (b) du chrome par ANFIS en fonction des données expérimentales par la chitine et ses dérivées

Les nuages de point au voisinage de la bissectrice montre l'étroitesse entre les valeurs expérimentales influencées par plusieurs paramètres (temps de contact, pH, température, concentration initiale et degré de désacétylation) et celles prédites par les modèles ANN et ANFIS.

Afin de comparer les deux architectures proposées, il s'avère intéressant de représenter le nuage de point de chaque architecture à part. En effet, la figure V.54 donne un nuage de point formé de la prédiction de l'adsorption du cuivre et du chrome par ANN et ANFIS en fonction des données expérimentales de la chitine et ses dérivées en prenant en compte tous les paramètres opératoires.

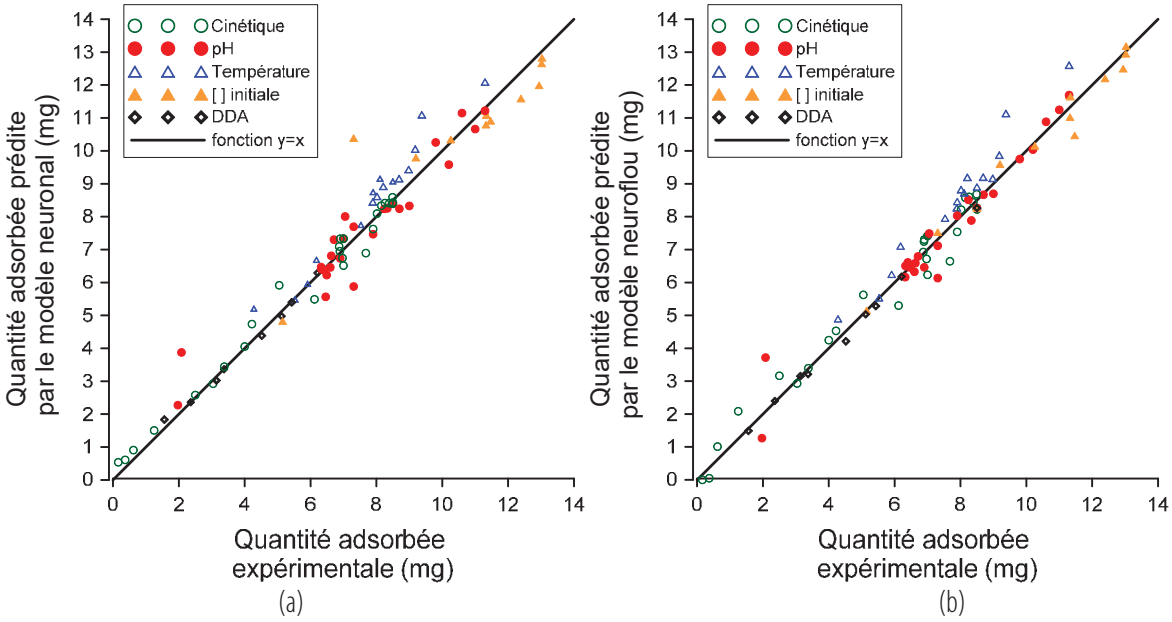


Figure V.53: Adsorption du cuivre et du chrome prédites par (a) ANN et (b) ANFIS en fonction des données expérimentales de la chitine et ses dérivées.

V.8.2.3. Comparaison des modèles intelligents

Le tableau V.13 donne une comparaison entre le modèle neuronal et le modèle neuroflou. L'analyse des données du tableau aboutisse à une seule conclusion : les modèles intelligents sont tous les deux très performants, mais la valeur des erreurs plus faibles avec l'ANFIS nous motive à choisir ce modèle pour la modélisation de l'adsorption dans le système d'adsorption qui nous reste, qui est paille de blé/cuivre et paille de blé /chrome.

Tableau V.13: Comparaison entre le modèle neuronal et le modèle neuroflou

	Modèle neuronal	Modèle neuroflou
R^2	0.9837	0.9737
MSE	0.3694	0.2656
Erreur absolue moyenne (EAM)	0.4302	0.3531
α	0.9738	1.0121
β	0.0392	-0.1782
Interpolation	EAM=0.2056, MSE=0.0628, R^2=0.9982	EAM=0.1658, MSE=0.0462, R^2=0.9968
Temps d'apprentissage	~1 min	~5 min

V.8.3. Modélisation de l'adsorption des ions métalliques par le matériau lignocellulosique en utilisant le modèle neuroflou

V.8.3.1. Prédiction de la cinétique d'adsorption

La figure V.54 illustre la cinétique d'adsorption du cuivre par la paille de blé non traitée (NT-A), où la quantité adsorbée est donnée en fonction du temps de contact.

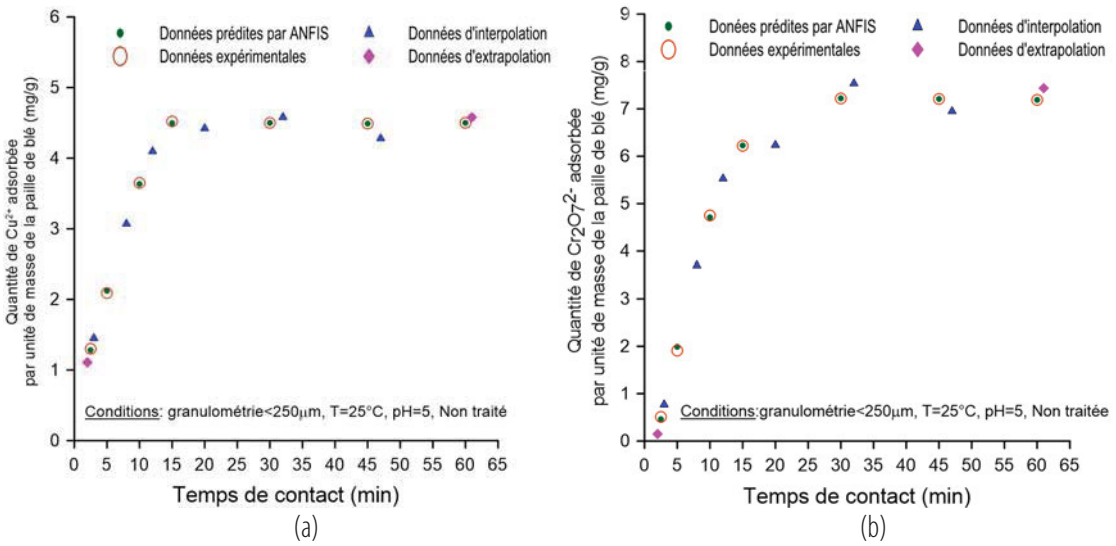


Figure V.54 : Cinétique de l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par les fibres lignocellulosiques et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANFIS

Une très bonne performance de la prédiction des données expérimentales est obtenue en utilisant le modèle ANFIS.

V.8.3.2. Prédiction des effets des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption

V.8.3.2.1. Prédiction de l'effet du pH

De la figure V.55, on peut déduire que les résultats obtenus en utilisant le modèle ANFIS correspondent à ceux obtenus par l'expérimental.

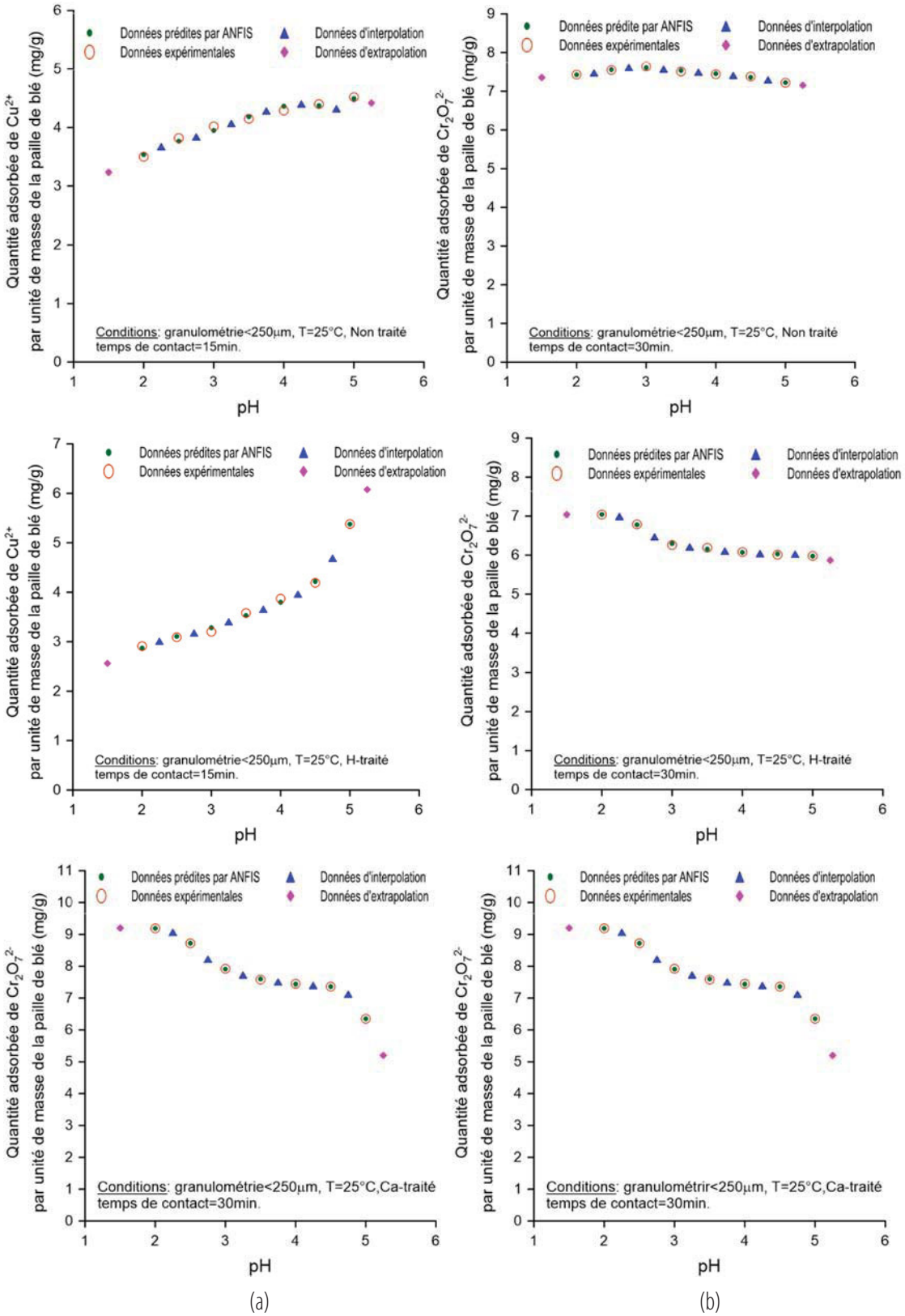


Figure V.55: Effet du pH sur de l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par les fibres lignocellulosiques et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANFIS

En outre, les données interpolées et extrapolées sont très significatives ; elles correspondent parfaitement à la forme de la courbe expérimentale. Nous notons dans ce cas que le modèle intelligent peut faire une prédiction point par point de sorte que l'interpolation ou l'extrapolation est plus proche du résultat de l'expérience. Cependant, dans le modèle empirique l'interpolation est polynomiale et le résultat n'est pas toujours aux attentes.

V.8.3.2.2. Effet de la température

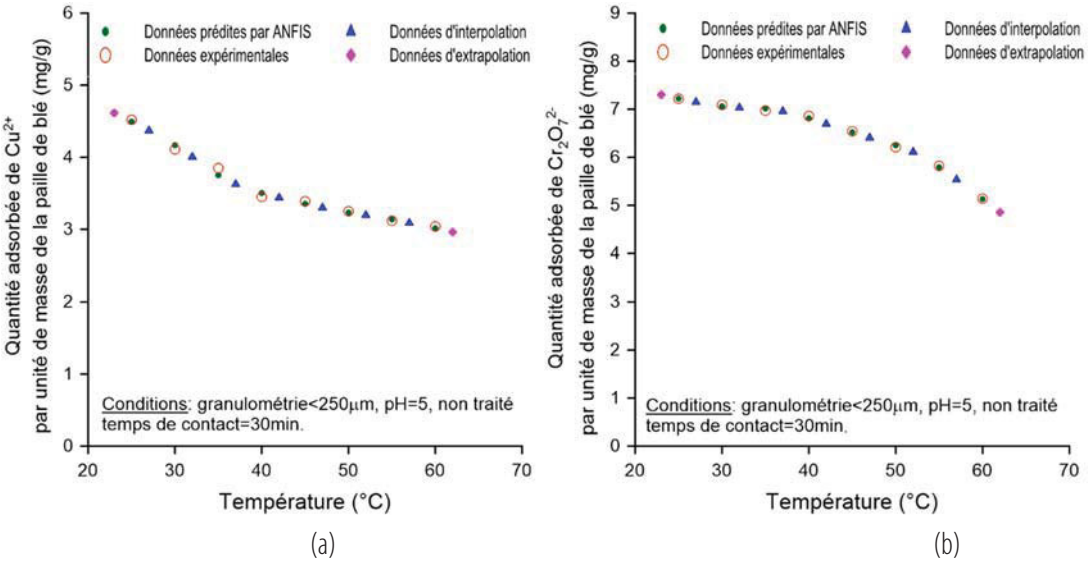


Figure V.56: Effet de la température sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par les fibres lignocellulosiques et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANFIS

Une fois de plus, le modèle donne une bonne représentation des données expérimentales et prédit l'effet de la température sur la quantité d'adsorption de cuivre et de chrome avec succès (Figure V.56). L'interpolation et l'extrapolation donne également une très bonne extension des données expérimentales.

V.8.3.2.3. Effet de la taille des particules de la paille de blé

D'après les résultats donnés dans la figure V.57.

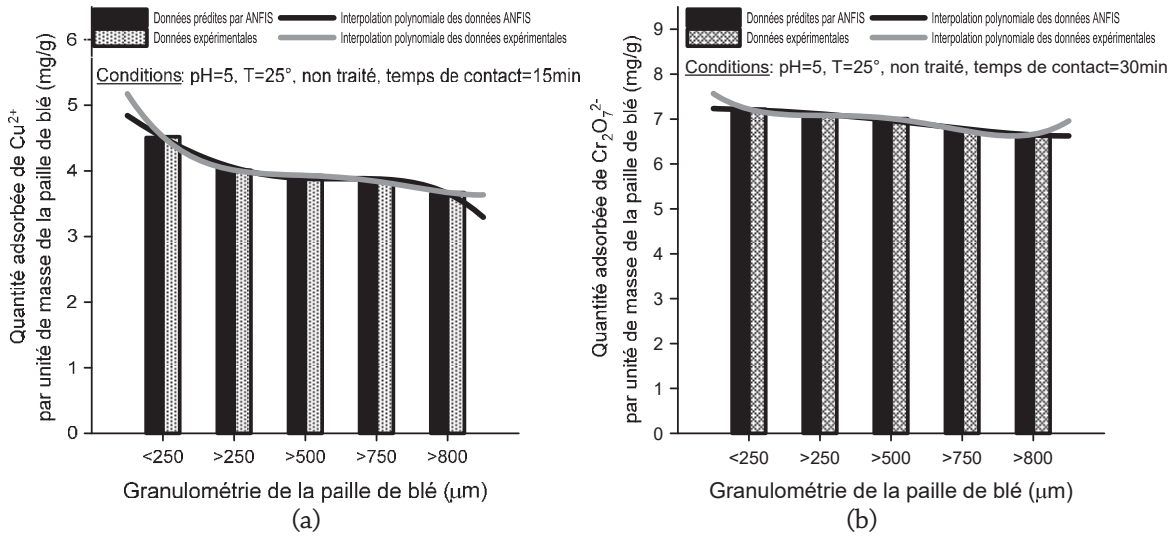


Figure V.57: Effet de la taille des particules des fibres lignocellulosiques sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par les fibres lignocellulosiques et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANFIS

La quantité du métal adsorbé est inversement proportionnelle à la taille des particules du biosorbant. Cela est dû à la surface de contact métal-biosorbant. Cette surface a augmenté en raison du broyage préalable de la paille de blé qui a provoqué la libération de sites actifs qui ont été piégés dans la structure. Il est évident d'après la figure V.57 que le modèle ANFIS prédit parfaitement les données expérimentales.

V.8.3.2.4. Effet du traitement chimique de la paille de blé

Une fois de plus, la figure V.58 montre que le modèle ANFIS correspond très bien aux données expérimentales.

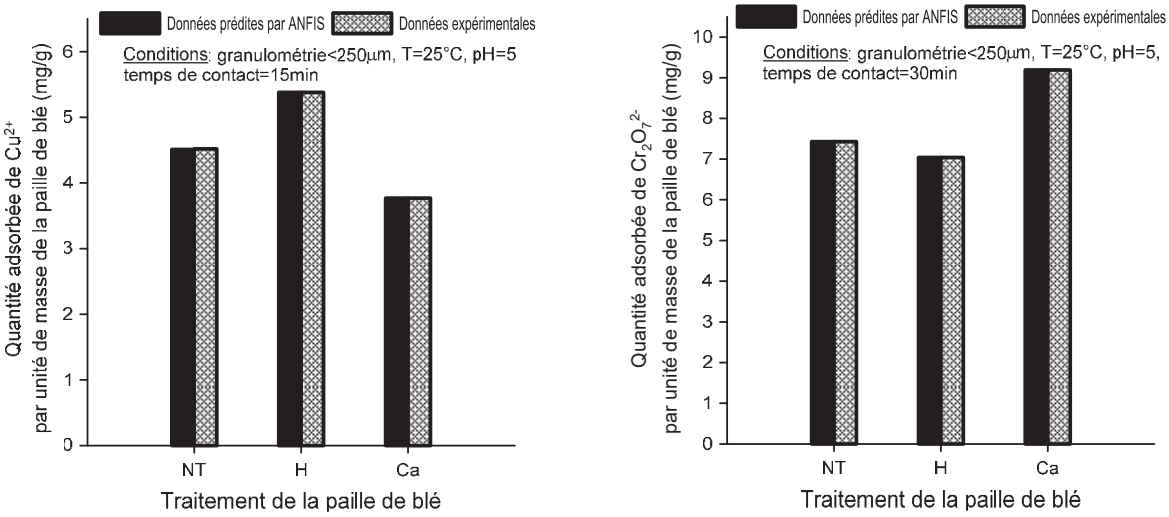


Figure V.58: Effet du traitement chimique sur l'adsorption du cuivre (a) et du chrome (b) par les fibres lignocellulosiques et comparaison entre les données expérimentales et ceux prédites par ANFIS

V.9. Conclusion

Parmi les biopolymères utilisés comme biosorbant dans cette étude, deux d'entre eux ont été valorisés à partir de deux types de déchets naturels ; paille de blé et carapaces de crevettes, il s'agit d'un matériau lignocellulosique et de la chitine respectivement, le troisième biosorbant : le chitosane a été obtenu par la désacétylation de la chitine, la cinétique d'adsorption du Cu^{2+} et du $Cr_2O_7^{2-}$ par différents biosorbants a été étudiée. L'analyse des isothermes d'adsorption montre que la biosorption du cuivre et du chrome par les trois polymères est de type I aboutissant au modèle de Redlish-Peterson, de Langmuir ou du modèle hybride proposé.

Si la biosorption des ions métalliques par la chitine et le matériau lignocellulosique fait appel à des forces de Van Der Waals et des attractions électrostatiques, celle-ci est due à la liaison covalente de type Cu-O et N-O entre le chitosane et les ions Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$.

Le taux maximal d'adsorption du cuivre et du chrome a été obtenu lors de l'adsorption par la chitine désacétylée durant 26 jours (C_{ads}=45.2 mg/g en Cu^{2+} et C_{ads}=34 mg/g en $Cr_2O_7^{2-}$ à pH égal à 3.5 et 5.5 respectivement). Avec la paille de blé activée par H_2SO_4 à faible concentration, la biosorption du Cu^{2+} était maximale : 21.46 mg/g à pH=5, par contre le

taux d'adsorption maximal du $Cr_2O_7^{2-}$ a atteint : 36.4 mg/g à pH=2 sur la paille de blé activée avec $Ca(OH)_2$.

En comparant ces résultats avec quelques travaux de recherches réalisés : Paille d'orge brute/Cuivre : C_{ads}=4.64mg/g (Pehlivan *et al.*, 2012); Gazon/cuivre : C_{ads}=58.34mg/g (Hossain *et al.*, 2012); Enveloppe de blé/cuivre : C_{ads}=17.42 (Aydın *et al.*, 2008); Paille de riz/cuivre : C_{ads}=8.13 (Rocha *et al.*, 2009); Argile/cuivre :C_{ads}=9.58mg/g (Abollino *et al.*, 2003); Tourbe/cuivre : C_{ads}=19.56 (X.-H. Chen *et al.*, 1990); Charbon actif/cuivre *:* C_{ads}=21.5 (Rivera-Utrilla *et al.*, 2003); Chitosane réticulé/cuivre : C_{ads}=45.94 (Wan Ngah *et al.*, 2002), on remarque que les biopolymères sujets de notre étude possèdent une capacité d'adsorption non négligeable voir prometteuse et que le chitosane élaboré offre plusieurs avantages; Il possède l'affinité recherchée vis-à-vis des métaux lourds et il résiste à la dissolution dans les milieux faiblement acides (comportement qui ressemble à celui de la chitine). Avec ces deux propriétés, on n'a pas besoin d'effectuer des modifications chimiques souvent très coûteuses (réticulation, greffage, encapsulation,...) pour une légère amélioration de son pouvoir d'adsorption.

Le phénomène d'adsorption qui est un processus assez complexe et qui dépend de plusieurs paramètres peut être modélisé d'une façon pertinente en utilisant des techniques intelligentes tel que les réseaux de neurones artificiels et la technique neurofloue. D'après la performance des modèles conçus, on peut dire que notre objectif primordial est atteint et on a réussi à appliquer les deux modèles sur différents systèmes d'adsorption.

Conclusion générale

Dans ce travail, trois polymères extraits de deux types de déchets naturels : la paille de blé, un déchet agricole, et les carapaces de crevettes, ont prouvé leurs efficacités en tant que matériaux biosorbants pour éliminer les ions métalliques de cuivre et de chrome à partir de solutions aqueuses. La capacité d'adsorption de ces matériaux a été améliorée en utilisant des différents traitements. Le traitement de désacétylation de la chitine (obtention de chitosane) a amélioré significativement son pouvoir de rétention vis-à-vis des deux métaux lourds. En outre, le traitement acide des fibres lignocellulosiques extrait à partir de la paille de blé favorise l'adsorption des ions de Cu(II). Cependant, la paille de blé qui est passé par un traitement alcalin adsorbe mieux les ions de Cr(VI). L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le mécanisme d'adsorption dépend de la charge de l'ion métallique, une meilleur capacité d'adsorption de la paille de blé est observée avec les anions de $Cr_2O_7^{2-}$ où elle a atteint 36.5 mg/g sur le biosorbant Ca-traitée à pH = 2 à T = 25 ° C , tandis que le taux d'adsorption maximum de Cu^{2+} est de 22 mg/g obtenu dans le cas de la paille de blé H-traitée à pH = 5 à la température ambiante de 25 ° C . Dans le cas de la chitine une affinité plus importante au cation de cuivre a été observée par rapport à la paille de blé avec une capacité d'adsorption de 18 et 26mg/g par la chitine brute et sa dérivée désacétylée pendant 2 jours respectivement à pH=8 et T=25° C, par contre le chitosane, que contient plus les dérivées désacétylées pendant 8, 16 et 26 jours, avait une affinité meilleur a l'anion de chrome avec une capacité de 24, 34 et 37.8 mg/g respectivement à pH=5.5 et T=25° C . Les résultats concernant l'effet des paramètres opératoires montrent que la capacité d'adsorption de Cu^{2+} et $Cr_2O_7^{2-}$ diminue avec l'augmentation de la température, confirmant ainsi la nature spontanée de l'adsorption, comme elle est révélée plus efficace à des températures plus basses (T= 25 ° C). Étant donné que la charge des groupes fonctionnels dépend du pH, les valeurs de pH optimales obtenues pour l'adsorption du Cr(VI) et Cu(II) sont : 2 et 5 respectivement pour les fibres lignocellulosiques, 8 et 3,5 dans le cas de la chitine et ses dérivées désacétylées pendant 2j et 8j et 5.5 et 3.5 pour les dérivées de la chitine désacétylées pendant 16j et 26j. L'influence de la concentration initiale en ion métallique sur son adsorption par la chitine et ses dérivées désacétylées a été étudiée et le résultat montre que jusqu'à une certaine concentration il y a une proportionnalité entre la quantité adsorbée et la concentration initiale en métal. Au-delà de cette concentration le biosorbant atteint un point de saturation qui ne lui permet pas d'adsorber plus d'ion. Dans la dernière étude paramétrique, il s'est avéré qu'une taille réduite de particules de paille de blé permet une augmentation de la surface de contact entre les ions et le matériel lignocellulosique, et donc un taux d'adsorption mieux. L'isotherme d'adsorption trouvée pour les différents biosorbants étudiés était de type un, est pour cette raison que quatre modèles supportant ce type d'isothermes ont été établis. Le modèle le Redlish-Peterson reflète mieux les résultats expérimentaux en ce qui concerne l'adsorption du cuivre par la chitine (R^2 =0.9941). Pour les bichromates, c'est le modèle de Langmuir (R^2 =0.9951). Pour le chitosane, il semble que le modèle de Redlish-Peterson est mieux adapté aux résultats

expérimentaux ou (R^2 =0.9553) en cas du cuivre et (R^2 =0.9984) en cas du chrome. Le modèle hybride proposé montre sa performance dans la modélisation de l'adsorption du cuivre par la paille de blé (R^2 =0.9808) alors que pour l'adsorption du chrome, le modèle de Langmuir est plus performant (R^2 =0.9482). La modélisation de l'adsorption par deux différentes techniques : les réseaux de neurones artificiels et l'architecture neurofloue ont été synthétisés avec succès pour estimer l'adsorption des deux ions métalliques Cu(II) et Cr(VI) par la chitine et ses dérivées désacétylées puis par les fibres lignocellulosiques de la paille de blé respectivement. À partir des résultats, les valeurs de l'erreur quadratique moyenne (MSE) calculées : pour le premier modèle neuronale on a trouvé 0,9999 et pour le model ANFIS elle est de l'ordre de 0,996, ce qui montre que les ANNs et la nouvelle architecture ANFIS donne une meilleure modélisation que les trois modèles mathématiques. Ils présentent également des modèles parfaits pour estimer les données interpolées et extrapolées.

En outre, le même modèle neuronal établi a été exploité pour tester sa fiabilité pour prédire la capacité d'adsorption pour d'autres systèmes biosorbant/métal : et le résultat été pertinent car les coefficients de corrélation étaient tous au voisinage de 0.999.

Les nouveaux modèles prédictifs intelligents peuvent être utilisés pour d'autres systèmes d'adsorption, avec un gain de temps et d'effort expérimental. En outre, ils renforcent et donnent une meilleure compréhension du comportement des processus d'adsorption, où d'autres effets de paramètres peuvent être étudiés, comme la force ionique ou la vitesse d'agitation. Ils présentent une bonne alternative aux modèles classiques limités, vu qu'ils traitent plusieurs systèmes à la fois en tenant en compte plusieurs paramètres opératoires au même temps. Ce travail est démonstratif, il peut être étendu en utilisant d'autres modèles intelligents tel que l'AG ou la PSO pour prédire la quantité d'adsorption de d'autres métaux lourds, ou même des produits inorganiques comme les colorants, les solvants organiques ou les produits pharmaceutiques. D'autre part, les données obtenues dans cette étude concernant l'adsorption statique, fournie une bonne base pour envisager une application industrielle en menant l'adsorption en mode dynamique.

Annexes

Annexe1 : Analyses supplémentaires par FTIR

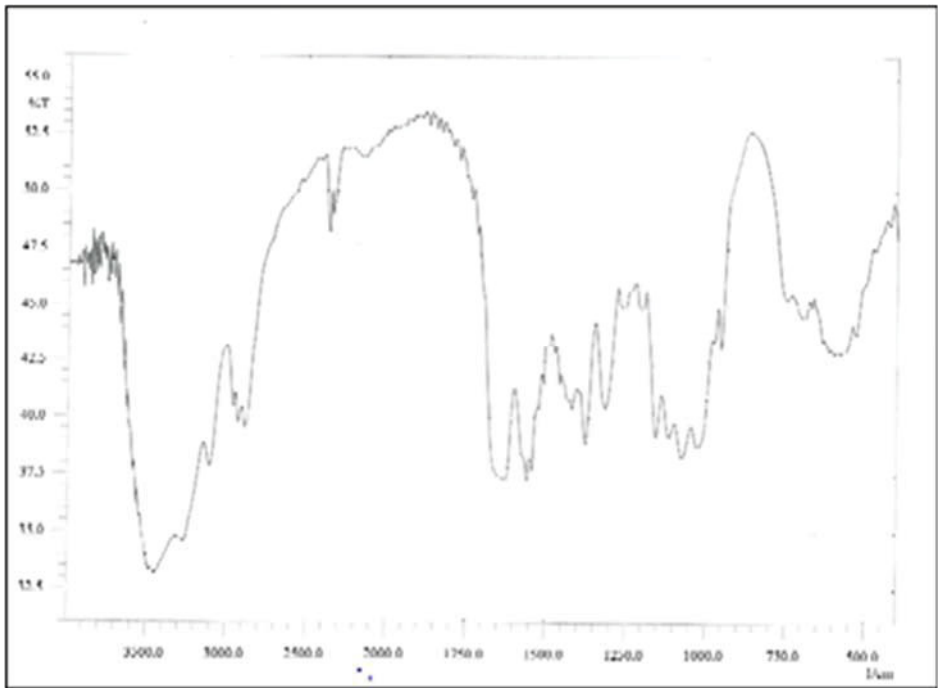


Figure A.1: Spectre FTIR de la chitine après 02 jours de désacétylation

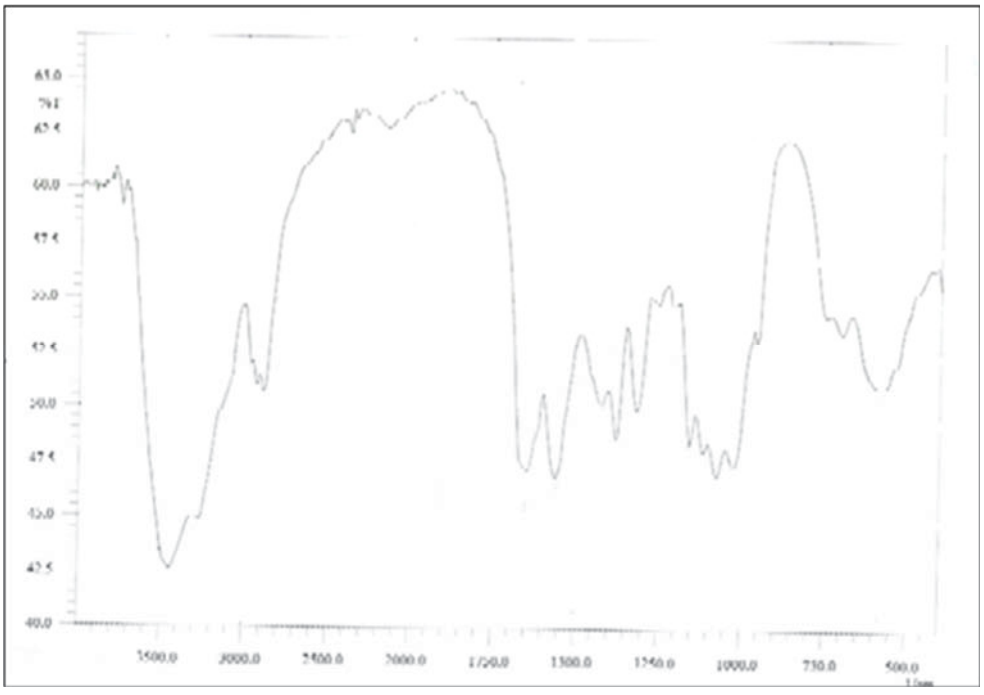


Figure A.2: Spectre FTIR de la chitine après 08 jours de désacétylation

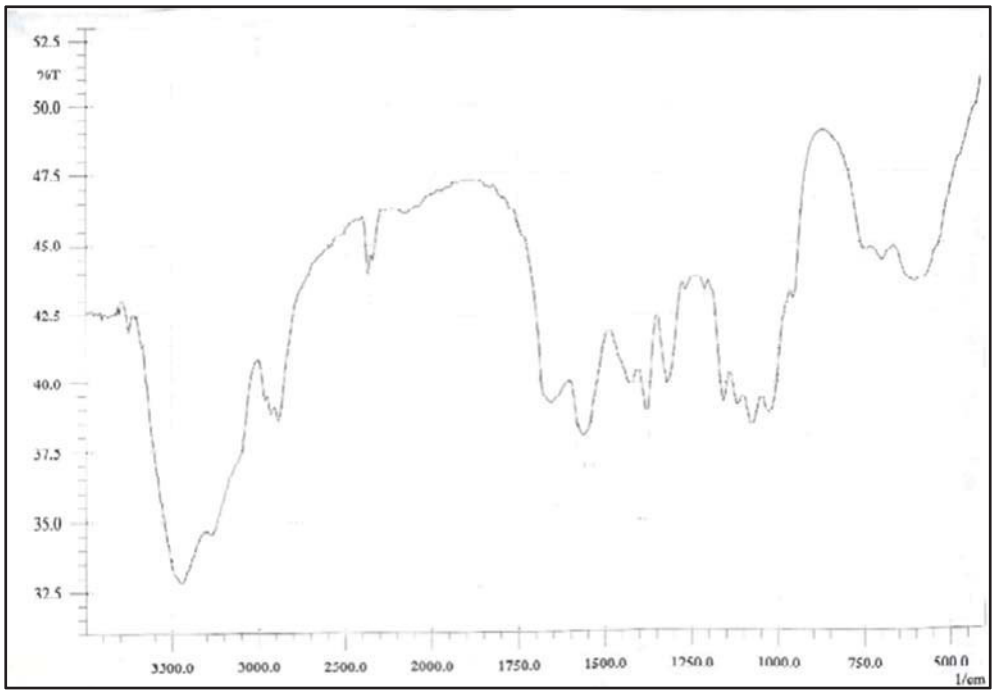


Figure A.3: Spectre FTIR de la chitine après 16 jours de désacétylation

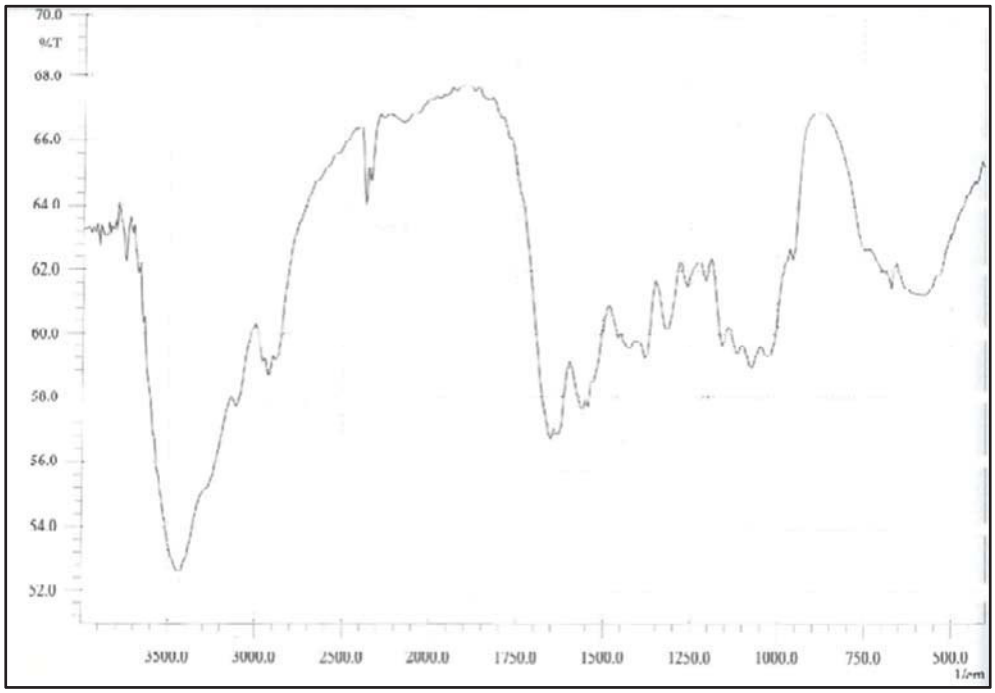


Figure A.4 : Spectre FTIR de la chitine après l'adsorption du cuivre

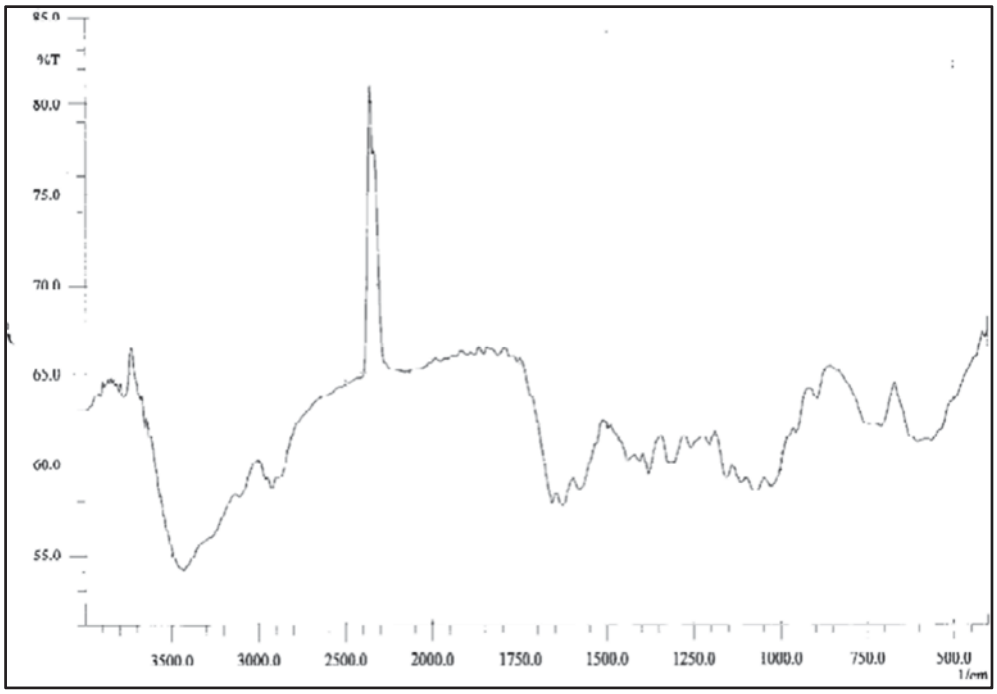
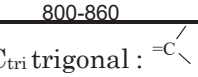


Figure A.5 : Spectre FTIR de la chitine après l'adsorption du bichromate

Annexe 2: Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation

Liaison	Nombre d'onde	Intensité
O-H alcool libre	3590-3650	F:fine F:
O-H alcool lié	3200-3600	large M
N-H amine primaire: 2 bande	3300-3500	
Secondaire: 1 bande		
Inmine		
N-H amide		F
C_{di}-H	3100-3500	M ou f
C_{tri}-H	=3300	M
C_{tri}-H aromatique	3030-3100	M
C_{tet}-H	3000-3100	F
C_{tri}-H aldéhyde	2850-2970	M
O-H acide carboxylique	2700-2900	F à M; large
C⟨C	2500-3200	f
C⟨N nitriles	2100-2260	F ou M
C=O anhydride	2200-2260	F; 2 bandes
	1800-1850	
	1740-1790	
C=O chlorure d'acide	1790-1815	F
C=O ester	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	1700-1740	F
	Abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	
C=O acide carboxylique	1700-1725	F
C=O amide	1650-1700	F
C=C	1620-1690	M
C=C aromatique	1450-1600	Variable: 3 ou 4 bandes
N=O de $-NO_2$	1500-1550	F: 2bandes
Conjugé	1290-1360	
N=N	1400-1500	f:parfois invisible
C=N	1640-1690	F ou M
	1560-1640	F ou M
N-H amide ou amide	1430-1470	
C_{ter}-H	1170-1300	F: 2 bandes
C_{ter}-H (CH_3)	1260-1410	F
O-H	1250-1310	F
P=O	1070-1150	F
C_{tet}-O-C_{tet} (étheroxydes)	1010-1200	
C_{tet}-OH (alcools)	1050-1300	F:1 ou 2 bandes
C_{tet}-O-C_{tri} (esters)		
C_{tri}-O-C_{tri} (anhydrides)	1020-1220	
C-N	1000-1250	
C-C	1000-1040	
C-F	960-970	M
C_{tri}-H de –HC=CH-(E)	670-730	F
(Z)		F
	730-770 et 680-720	F
		M
C_{tri}-H aromatique monosubstitué		
C_{tri}-H aromatique		F:2 bandes
	735-770	
o-disubstitué	750-800 et 680-720	
m-disubstitué	800-860	

C_{tet} tétraédrique :  C_{tri} trigonal :  C_{di} digonal

:=C F:fort, m:moyen et f: faible

Annexe 3: Approximation d'une fonction par une droite par la méthode des moindres carrés

Théorie

Soit n point expérimentaux (x_i, y_i), le but c'est de trouver l'équation de la droite y=ax+b qui représente le mieux ces points. Les valeurs de a et b sont donnés par l'équation matricielle (A.1) suivante:

$$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n & \sum_{i=1}^{n} x_i \\ \sum_{i=1}^{n} x_i & \sum_{i=1}^{n} x_i^2 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{n} y_i \\ \sum_{i=1}^{n} x_i y_i \end{pmatrix}$$

Programme Matlab

Deux fonctions Matlab LIN1 et LIN2 ont été écrites pour linéariser les modèles de Langmuir et Freundlich respectivement dont les programmes sont les suivants Lin1.m est une fonction Matlab qui permet de calculer K_L, b et le MSR (modèle de Langmuir)

```
% programme LIN1.m
function [KL,b,MSR1]=lin1(x,y)
yn=x./y;
s=size(x);
A=[s(2) sum(x);sum(x) sum(x.^2)];
c=[sum(yn), sum(x.*yn)]';
sol=inv(A)*c;
KL=1/sol(1)
b=sol(2)*KL
v=KL*x/(1+b*x);
MSR1=sqrt((v-y)*(v-y)'/s(2))
```

Lin2.m est une fonction Matlab qui permet de calculer P, n et le MSR (modèle de Freundlich)

```
% programme LIN2.m
function [P n MSR2]=lin2(x,y)
yn=log(y);
xn=log(x);
s=size(x);
A=[s(2) sum(xn);sum(xn) sum(xn.^2)];
c=[sum(yn), sum(xn.*yn)]';
sol=inv(A)*c;
P=exp(sol(1))
n=1/sol(2)
v=P*x.^(1/n);
MSR2=sqrt((v-y)*(v-y)'/s(2))
```

Et le programme principal qui fait appel aux deux fonctions LIN1 et LIN2 pour le calcul de tous les paramètres est :

```
%programme
calcul.m clear;
clc
x=input('donner le vecteur x');%introduction des xi
y=input(donner le vecteur y');%introduction des yi
lin1(x,y);
lin2(x,y);
```

Références bibliographiques

A Abdolali, W. S. G. (2013). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: A critical review. *Bioresource technology*, *160*. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.037

Aber, S., Amani-Ghadim, A. R. et Mirzajani, V. (2009). Removal of Cr(VI) from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using artificial neural network. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1–3), 484‑490. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.06.025

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. et Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, *37*(7), 1619‑1627. doi:10.1016/S0043-1354(02)00524-9

Adebajo, M. O., Frost, R. L., Kloprogge, J. T., Carmody, O. et Kokot, S. (2003). Porous Materials for Oil Spill Cleanup: A Review of Synthesis and Absorbing Properties. *Journal of Porous Materials*, *10*(3), 159‑170. doi:10.1023/A:1027484117065

Aderhold, D., Williams, C. J. et Edyvean, R. G. J. (1996). The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives. *Bioresource Technology*, *58*(1), 1‑6. doi:10.1016/S0960-8524(96)00072-7

Ajmal, M., Hussain Khan, A., Ahmad, S. et Ahmad, A. (1998). Role of sawdust in the removal of copper(II) from industrial wastes. *Water Research*, *32*(10), 3085‑3091. doi:10.1016/S0043-1354(98)00067-0

Al-Asheh, S., Banat, F. et Abu-Aitah, L. (2003). Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and Purification Technology*, *33*(1), 1‑10. doi:10.1016/S1383-5866(02)00180-6

Al-Asheh, S., Banat, F. et Masad, A. (2004). Kinetics and Equilibrium Sorption Studies of 4-Nitrophenol on pyrolyzed and activated oil shale residue. *Environmental Geology*, *45*(8), 1109‑1117. doi:10.1007/s00254-004-0969-4

Alomá, I., Martín-Lara, M. A., Rodríguez, I. L., Blázquez, G. et Calero, M. (2012). Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *43*(2), 275‑281. doi:10.1016/j.jtice.2011.10.011

AL-Othman, Z. A., Ali, R. et Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *184*, 238‑247. doi:10.1016/j.cej.2012.01.048

Angelova, N. et Hunkeler, D. (1999). Rationalizing the design of polymeric biomaterials. *Trends in Biotechnology*, *17*(10), 409‑421. doi:10.1016/S0167-7799(99)01356-6

Anirudhan, T. S. et Radhakrishnan, P. G. (2008). Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto a new cation exchanger derived from tamarind

fruit shell. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, *40*(4), 702-709. doi:10.1016/j.jct.2007.10.005

Aroua, M. K., Zuki, F. M. et Sulaiman, N. M. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration. *Journal of Hazardous Materials*, *147*(3), 752-758. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.120

Asadi, F., Shariatmadari, H. et Mirghaffari, N. (2008). Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1–3), 451-458. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.046

Asl, S. H., Ahmadi, M., Ghiasvand, M., Tardast, A. et Katal, R. (2013). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Cr(VI) adsorption from aqueous solution by zeolite prepared from raw fly ash (ZFA). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *19*(3), 1044-1055. doi:10.1016/j.jiec.2012.12.001

Atia, A. A., Donia, A. M., Abou-El-Enein, S. A. et Yousif, A. M. (2003). Studies on uptake behaviour of copper(II) and lead(II) by amine chelating resins with different textural properties. *Separation and Purification Technology*, *33*(3), 295-301. doi:10.1016/S1383-5866(03)00089-3

Aydın, H., Bulut, Y. et Yerlikaya, Ç. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management*, *87*(1), 37-45. doi:10.1016/j.jenvman.2007.01.005

Azanova, V. V. et Hradil, J. (1999). Sorption properties of macroporous and hypercrosslinked copolymers. *Reactive and Functional Polymers*, *41*(1–3), 163-175. doi:10.1016/S1381-5148(99)00029-2

Babel, S. et Kurniawan, T. A. (2003). Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials*, *97*(1–3), 219-243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7

Bailey, S. E., Olin, T. J., Bricka, R. M. et Adrian, D. D. (1999). A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Research*, *33*(11), 2469-2479. doi:10.1016/S0043-1354(98)00475-8

Bal, Y., Bal, K. E., Laarbi-Bouamrane, O. et Lallam, A. (2006). Copper(II) uptake by Pleurotus mutilus biomass, chitin and chitosan. *Minerals Engineering*, *19*(14), 1456-1458. doi:10.1016/j.mineng.2006.03.005

Bansal, M., Singh, D. et Garg, V. K. (2009). A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons. *Journal of Hazardous Materials*, *171*(1–3), 83-92. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.124

Bart, K. (1994). *Neural Networks And Fuzzy Systems: A Dynamical Systems Approach To Machine Intelligence*. New Delhi; Englewood Ciffs N.J.: Prentice-Hall.

Baskar, D. et Sampath Kumar, T. S. (2009). Effect of deacetylation time on the preparation, properties and swelling behavior of chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, *78*(4), 767‑772. doi:10.1016/j.carbpol.2009.06.013

Batana, F. . (2011). *Étude de la mobilité du cadmium à travers un sol* (Magister). École Nationale Polytechnique., Alger.

Batzias, F. A. et Sidiras, D. K. (2007). Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresource Technology*, *98*(6), 1208‑1217. doi:10.1016/j.biortech.2006.05.020

Bellir, K. (2002). *Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges* (Magistère). Université Mentouri, Constantine.

Bingöl, D., Hercan, M., Elevli, S. et Kılıç, E. (2012). Comparison of the results of response surface methodology and artificial neural network for the biosorption of lead using black cumin. *Bioresource Technology*, *112*, 111‑115. doi:10.1016/j.biortech.2012.02.084

Bojic, A. L., Purenovic, M. et Bojic, D. (2004). Removal of chromium (VI) from water by micro-alloyed aluminium composite (MAlC) under flow conditions. *Water SA*, *30*(3), 353‑359. doi:10.4314/wsa.v30i3.5084

Borem, A., Santos, F. R. et Bowen, D. E. (2003). *Understanding Biotechnology* (1 edition). Upper Saddle, NJ: Prentice Hall.

Bosso, S. T. et Enzweiler, J. (2002). Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, *36*(19), 4795‑4800. doi:10.1016/S0043-1354(02)00208-7

Bouhedda, M. (2011). *Architectures neuronales pour la conversion analogique/numérique*. Editions universitaires européennes.

Boulkrah, H. (2008). *Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants* (Thèse de Magister). Skikda, Algeria.

Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, *60*, 309‑319.

Bulut, Y. et Tez, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *19*(2), 160‑166.

Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., Stoeckli, F. et Chambat, G. (2009). Contributions of hemicellulose, cellulose and lignin to the mass and the porous properties of chars and steam activated carbons from various lignocellulosic precursors. *Bioresource Technology*, *100*(1), 292‑298. doi:10.1016/j.biortech.2008.06.009

Calace, N., Nardi, E., Petronio, B. M. et Pietroletti, M. (2002). Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environmental Pollution*, *118*(3), 315‑319. doi:10.1016/S0269-7491(01)00303-7

Cao, Z., Ge, H. et Lai, S. (2001). Studies on synthesis and adsorption properties of chitosan cross-linked by glutaraldehyde and Cu(II) as template under microwave irradiation. *European Polymer Journal*, *37*(10), 2141‑2143. doi:10.1016/S0014-3057(01)00070-2

Cárdenas, G., Orlando, P. et Edelio, T. (2001). Synthesis and applications of chitosan mercaptanes as heavy metal retention agent. *International Journal of Biological Macromolecules*, *28*(2), 167‑174. doi:10.1016/S0141-8130(00)00156-2

Castro, L. N. de et Timmis, J. I. (2003). Artificial immune systems as a novel soft computing paradigm. *Soft Computing*, *7*(8), 526‑544. doi:10.1007/s00500-002-0237-z

Celis, R., HermosÍn, M. C. et Cornejo, J. (2000). Heavy Metal Adsorption by Functionalized Clays. *Environmental Science & Technology*, *34*(21), 4593‑4599. doi:10.1021/es000013c

Chadli, M. et Borne, P. (2012). *Multiple Models Approach in Automation: Takagi-Sugeno Fuzzy Systems* (1re éd.). Wiley-ISTE.

Chaphalkar, B. et Sandbhor, S. (2013). Use of Artificial Intelligence in Real Property Valuation. *International Journal of Engineering and Technology*, *5*(3), 0975‑4024.

Chellapandian Kannan, T. S. (2008). Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*, *157*(1), 137‑45. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.116

Cheng, W., Wang, S.-G., Lu, L., Gong, W.-X., Liu, X.-W., Gao, B.-Y. et Zhang, H.-Y. (2008). Removal of malachite green (MG) from aqueous solutions by native and heat-treated anaerobic granular sludge. *Biochemical Engineering Journal*, *39*(3), 538‑546. doi:10.1016/j.bej.2007.10.016

Chen, J., Jo, S. et Park, K. (1995). Polysaccharide hydrogels for protein drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, *28*(1), 69‑76. doi:10.1016/0144-8617(95)00080-1

Chen, X.-H., Gosset, T. et Thévenot, D. R. (1990). Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Research*, *24*(12), 1463‑1471. doi:10.1016/0043-1354(90)90080-P

Chern, J.-M. et Chien, Y.-W. (2003). Competitive adsorption of benzoic acid and p-nitrophenol onto activated carbon: isotherm and breakthrough curves. *Water Research*, *37*(10), 2347‑2356. doi:10.1016/S0043-1354(03)00038-1

Chiou, M.-S., Ho, P.-Y. et Li, H.-Y. (2004). Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments*, *60*(1), 69‑84. doi:10.1016/S0143-7208(03)00140-2

Chiron, N., Guilet, R. et Deydier, E. (2003). Adsorption of Cu(II) and Pb(II) onto a grafted silica: isotherms and kinetic models. *Water Research*, *37*(13), 3079‑3086. doi:10.1016/S0043-1354(03)00156-8

Chitour, C. . (1981). *Chimie des surfaces, introduction à la catalyse* (2nd eddition). Alger.

Chowdhury, S. et Saha, P. D. (2013). Artificial neural network (ANN) modeling of adsorption of methylene blue by NaOH-modified rice husk in a fixed-bed column system. *Environmental Science and Pollution Research International*, *20*(2), 1050‑1058. doi:10.1007/s11356-012-0912-2

Ciesielski, W., Lii, C., Yen, M.-T. et Tomasik, P. (2003). Interactions of starch with salts of metals from the transition groups. *Carbohydrate Polymers*, *51*(1), 47‑56. doi:10.1016/S0144-8617(02)00108-X

Cimino, G., Passerini, A. et Toscano, G. (2000). Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Research*, *34*(11), 2955‑2962. doi:10.1016/S0043-1354(00)00048-8

Cortes, P., Garcia, J. M., Munuzuri, J. et Guadix, J. (2010). A viral system massive infection algorithm to solve the Steiner tree problem in graphs with medium terminal density. *International Journal of Bio-Inspired Computation*, *2*(2), 71‑77. doi:10.1504/IJBIC.2010.032123

Crini, G. et Morcellet, M. (2002). Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins. *Journal of Separation Science*, *25*(13), 789‑813. doi:10.1002/1615-9314(20020901)25:13<789::AID-JSSC789>3.0.CO;2-J

Cséfalvay, E., Pauer, V. et Mizsey, P. (2009). Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis. *Desalination*, *240*(1–3), 132‑142. doi:10.1016/j.desal.2007.11.070

Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A. et Mer'eb, M. (2002). Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Advances in Environmental Research*, *6*(4), 533‑540. doi:10.1016/S1093-0191(01)00079-X

Dambies, L., Vincent, T., Domard, A. et Guibal, E. (2001). Preparation of Chitosan Gel Beads by Ionotropic Molybdate Gelation. *Biomacromolecules*, *2*(4), 1198‑1205. doi:10.1021/bm010083r

Dambies, L., Vincent, T. et Guibal, E. (2002). Treatment of arsenic-containing solutions using chitosan derivatives: uptake mechanism and sorption performances. *Water Research*, *36*(15), 3699‑3710. doi:10.1016/S0043-1354(02)00108-2

D'Angelo, P., Pacello, F., Mancini, G., Proux, O., Hazemann, J. L., Desideri, A. et Battistoni, A. (2005). X-ray absorption investigation of a unique protein domain able to bind both copper(I) and copper(II) at adjacent sites of the N-terminus of Haemophilus ducreyi Cu,Zn superoxide dismutase. *Biochemistry*, *44*(39), 13144‑13150. doi:10.1021/bi050925x

Darsey, J. A. (2006). *Neural Networks in Chemical and Physical Systems*. World Scientific Publishing.

de Castro, L. N. et Von Zuben, F. J. (2002). Learning and optimization using the clonal selection principle. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, *6*(3), 239‑251. doi:10.1109/TEVC.2002.1011539

Degremont, Monod, J. et Brault, J.-L. (1993). *Memento technique de l'eau* (9th edition). Rueil-Malmaison (92508): Intercept Ltd.

De Laat, J. (1988). *Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation* (Doctorat). Université de Poitiers.

Del Valle, E. M. M. (2004). Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochemistry*, *39*(9), 1033‑1046. doi:10.1016/S0032-9592(03)00258-9

Demirbas, E., Dizge, N., Sulak, M. T. et Kobya, M. (2009). Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, *148*(2–3), 480‑487. doi:10.1016/j.cej.2008.09.027

Desbrieres, J. (2002). Chitine et chitosane. *L' Actualité chimique*, (11-12), 39‑44.

Dincer, I., Colpan, C. O., Kizilkan, O. et Ezan, M. A. (2015). *Progress in Clean Energy, Volume 1: Analysis and Modeling*. Springer.

Ding, Y., Jing, D., Gong, H., Zhou, L. et Yang, X. (2012). Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. *Bioresource Technology*, *114*, 20‑25. doi:10.1016/j.biortech.2012.01.110

Dolphen, R., Sakkayawong, N., Thiravetyan, P. et Nakbanpote, W. (2007). Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. *Journal of Hazardous Materials*, *145*(1–2), 250‑255. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.026

Dong, A., Xie, J., Wang, W., Yu, L., Liu, Q. et Yin, Y. (2010). A novel method for amino starch preparation and its adsorption for Cu(II) and Cr(VI). *Journal of Hazardous Materials*, *181*(1–3), 448‑454. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.031

Dorigo, M. et Gambardella, L. M. (1997). Ant colony system: a cooperative learning approach to the traveling salesman problem. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, *1*(1), 53‑66. doi:10.1109/4235.585892

Dorigo, M., Maniezzo, V. et Colorni, A. (1996). Ant system: optimization by a colony of cooperating agents. *Systems, Man, and Cybernetics, Part B: Cybernetics, IEEE Transactions on*, *26*(1), 29–41.

Dorigo, M., Trianni, V., Şahin, E., Groß, R., Labella, T. H., Baldassarre, G., … Gambardella, L. M. (2004). Evolving Self-Organizing Behaviors for a Swarm-Bot. *Autonomous Robots*, *17*(2-3), 223‑245. doi:10.1023/B:AURO.0000033973.24945.f3

Dubinin, M. M. et Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences, Physical Chemistry Section*, *55*, 331‑333.

Dupont, L., Guillon, E., Bouanda, J., Dumonceau, J. et Aplincourt, M. (2002). EXAFS and XANES Studies of Retention of Copper and Lead by a Lignocellulosic Biomaterial. *Environmental Science & Technology*, *36*(23), 5062‑5066. doi:10.1021/es025764o

Dzul Erosa, M. S., Saucedo Medina, T. I., Navarro Mendoza, R., Avila Rodriguez, M. et Guibal, E. (2001). Cadmium sorption on chitosan sorbents: kinetic and equilibrium studies. *Hydrometallurgy*, *61*(3), 157‑167. doi:10.1016/S0304-386X(01)00166-9

Fagundes-Klen, M. R., Ferri, P., Martins, T. D., Tavares, C. R. G. et Silva, E. A. (2007). Equilibrium study of the binary mixture of cadmium–zinc ions biosorption by the Sargassum filipendula species using adsorption isotherms models and neural network. *Biochemical Engineering Journal*, *34*(2), 136‑146. doi:10.1016/j.bej.2006.11.023

Faust, S. D. et Aly, O. M. (1998). *Chemistry of Water Treatment, 2nd Edition* (2nd edition). Chelsea, MI: CRC Press.

Feng, D. et Aldrich, C. (2004). Adsorption of heavy metals by biomaterials derived from the marine alga Ecklonia maxima. *Hydrometallurgy*, *73*(1–2), 1‑10. doi:10.1016/S0304-386X(03)00138-5

Fiol, N., Villaescusa, I., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J. et Serarols, J. (2006). Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology*, *50*(1), 132‑140. doi:10.1016/j.seppur.2005.11.016

Freeman, J. A. (1991). *Neural Networks: Algorithms, Applications, and Programming Techniques*. Addison-Wesley.

Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution, *57*, 385–471.

Garg, V. K., Gupta, R., Bala Yadav, A. et Kumar, R. (2003). Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, *89*(2), 121‑124. doi:10.1016/S0960-8524(03)00058-0

Gentili, A. R., Cubitto, M. A., Ferrero, M. et Rodriguéz, M. S. (2006). Bioremediation of crude oil polluted seawater by a hydrocarbon-degrading bacterial strain immobilized on chitin and chitosan flakes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, *57*(4), 222‑228. doi:10.1016/j.ibiod.2006.02.009

Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L. et McKay, G. (2007). Application of Chitosan for the Removal of Metals From Wastewaters by Adsorption—Mechanisms and Models Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, *37*(1), 41‑127. doi:10.1080/10643380600729089

Ghaedi, M., Ansari, A., Assefi Nejad, P., Ghaedi, A., Vafaei, A. et Habibi, M. H. (2015). Artificial neural network and Bees Algorithm for removal of Eosin B using Cobalt Oxide Nanoparticle-activated carbon: Isotherm and Kinetics study. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, *34*(1), 155‑168. doi:10.1002/ep.11981

Ghaedi, M. et Ghaedi, A. M. (2014). Artificial neural network – Imperialist competitive algorithm based optimization for removal of sunset yellow using Zn(OH)2

nanoparticles-activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(6), 4332‑4343. doi:10.1016/j.jiec.2014.01.041

Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Abdi, F., Roosta, M., Sahraei, R. et Daneshfar, A. (2014). Principal component analysis-artificial neural network and genetic algorithm optimization for removal of reactive orange 12 by copper sulfide nanoparticles-activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(3), 787‑795. doi:10.1016/j.jiec.2013.06.008

Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Abdi, F., Sahraei, R. et Daneshfar, A. (2014). Principal component analysis-artificial neural network and genetic algorithm optimization for removal of reactive orange 12 by copper sulfide nanoparticles-activated carbon. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *20*(3), 787‑795. doi:10.1016/j.jiec.2013.06.008

Ghaedi, M., Ghaedi, A. M., Ansari, A., Mohammadi, F. et Vafaei, A. (2014). Artificial neural network and particle swarm optimization for removal of methyl orange by gold nanoparticles loaded on activated carbon and Tamarisk. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, *132*, 639‑654. doi:10.1016/j.saa.2014.04.175

Ghaedi, M. et Hosseini Nia, R. (2014). Adaptive neuro-fuzzy inference system model for adsorption of 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol onto gold nanoparticales-activated carbon. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, *131C*, 606‑614. doi:10.1016/j.saa.2014.03.055

Ghaedi, M. et Zeinali, N. (2014). Artificial neural network-genetic algorithm based optimization for the adsorption of methylene blue and brilliant green from aqueous solution by graphite oxide nanoparticle. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *125*, 264–277. doi:10.1016/j.saa.2013.12.082

Gharaibeh, S. H., Abu-el-sha'r, W. Y. et Al-Kofahi, M. M. (1998). Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Research*, *32*(2), 498‑502. doi:10.1016/S0043-1354(97)00221-2

Ghoul, M., Bacquet, M. et Morcellet, M. (2003). Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified PEI—silica gels. *Water Research*, *37*(4), 729‑734. doi:10.1016/S0043-1354(02)00410-4

Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M. et Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, *157*(1), 34‑46. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.12.072

Goldberg, D. E. (1989). *Genetic Algorithms in Search, Optimization, and Machine Learning* (1 edition). Reading, Mass: Addison-Wesley Professional.

Gong, R., Jin, Y., Chen, F., Chen, J. et Liu, Z. (2006). Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(2), 865‑870. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.03.010

Guibal, E. (2004). Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review. *Separation and Purification Technology*, *38*(1), 43‑74. doi:10.1016/j.seppur.2003.10.004

Guibal, E., Vincent, T. et Mendoza, R. N. (2000). Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, *75*(1), 119‑134. doi:10.1002/(SICI)1097-4628(20000103)75:1<119::AID-APP14>3.0.CO;2-E

Gupta, V. K., Jain, C. K., Ali, I., Sharma, M. et Saini, V. K. (2003). Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash—a sugar industry waste. *Water Research*, *37*(16), 4038‑4044. doi:10.1016/S0043-1354(03)00292-6

Guyot, A., Audebert, R., Botet, R., Cabane, B., Lauma, F., Jullien, R., … Varoqui, R. (1990). Floculation de particles colloïdales par les Polymères Hydrosolubles. *Journal de chimie physique*, *87*(11-12), 1859‑1899.

Hameed, B. H. (2008). Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1–3), 204‑212. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.010

Hameed, B. H. et El-Khaiary, M. I. (2008a). Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1-3), 237‑244. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.017

Hameed, B. H. et El-Khaiary, M. I. (2008b). Sorption kinetics and isotherm studies of a cationic dye using agricultural waste: Broad bean peels. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1–3), 639‑648. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.081

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K. et Ahmad, A. L. (2008). Equilibrium modeling and kinetic studies on the adsorption of basic dye by a low-cost adsorbent: Coconut (Cocos nucifera) bunch waste. *Journal of Hazardous Materials*, *158*(1), 65‑72. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.034

Hannachi, A., Habaili, D., Chtara, C. et Ratel, A. (2007). Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with TBP and MIBK mixtures. *Separation and Purification Technology*, *55*(2), 212‑216. doi:10.1016/j.seppur.2006.12.014

Hartzell-Lawson, M. M. et Hsieh, Y.-L. (2000). Characterizing the Noncellulosics in Developing Cotton Fibers. *Textile Research Journal*, *70*(9), 810‑819. doi:10.1177/004051750007000909

Harvey. (1999). *Modern Analytical Chemistry* (1 edition). Boston: McGraw-Hill Science/Engineering/Math.

Hasan, S., Krishnaiah, A., Ghosh, T. K., Viswanath, D. S., Boddu, V. M. et Smith, E. D. (2003). Adsorption of Chromium(VI) on Chitosan-Coated Perlite. *Separation Science and Technology*, *38*(15), 3775‑3793. doi:10.1081/SS-120024229

Hassas, S., Marzo-serugendo, G. D., Karageorgos, A. et Castelfranchi, C. (2006). *On Self-Organising Mechanisms from Social, Business and Economic Domains*.

Hassoun, M. . (2003). *Fundamentals of Artificial Neural Networks*. Cambridge, Mass.: A Bradford Book.

Hemati, M. (2002). Adsorption industrielle. INP, ENSIACET. A7.

Hendricks, D. W. (2010). *[(Fundamentals of Water Treatment Unit Processes: Physical, Chemical, and Biological)]*. CRC Press Inc.

Hill, A. V. (1909). The Possible Effects of the Aggregation of the Molecules of Hemoglobin on its Dissociation Curves. *J. Physiol.*, *40*(supplement).

Hlihor, R. M., Diaconu, M., Leon, F., Curteanu, S., Tavares, T. et Gavrilescu, M. (2015). Experimental analysis and mathematical prediction of Cd(II) removal by biosorption using support vector machines and genetic algorithms. *New Biotechnology*, *32*(3), 358‑368. doi:10.1016/j.nbt.2014.08.003

Horsfall, M. et Spiff, A. I. (2005). Equilibrium sorption study of Al3+, Co2+ and Ag+ in aqueous solutions by fluted pumpkin (Telfairia occidentalis HOOK f) waste biomass. *Acta Chimica Slovenica*, *52*(2), 174‑181.

Hossain, M. A., Piyatida, P., da Silva, J. A. T., Fujita, M., Hossain, M. A., Piyatida, P., … Fujita, M. (2012). Molecular Mechanism of Heavy Metal Toxicity and Tolerance in Plants: Central Role of Glutathione in Detoxification of Reactive Oxygen Species and Methylglyoxal and in Heavy Metal Chelation, Molecular Mechanism of Heavy Metal Toxicity and Tolerance in Plants: Central Role of Glutathione in Detoxification of Reactive Oxygen Species and Methylglyoxal and in Heavy Metal Chelation. *Journal of Botany, Journal of Botany*, *2012, 2012*, e872875. doi:10.1155/2012/872875, 10.1155/2012/872875

Hosseini Nia, R., Ghaedi, M. et Ghaedi, A. M. (2014). Modeling of reactive orange 12 (RO 12) adsorption onto gold nanoparticle-activated carbon using artificial neural network optimization based on an imperialist competitive algorithm. *Journal of Molecular Liquids*, *195*, 219‑229. doi:10.1016/j.molliq.2014.02.026

Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*, *136*(3), 681‑689. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.12.043

Ho, Y. S., John Wase, D. A. et Forster, C. F. (1995). Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Water Research*, *29*(5), 1327‑1332. doi:10.1016/0043-1354(94)00236-Z

Ho, Y. S. et McKay, G. (1998). A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Safety and Environmental Protection*, *76*(4), 332‑340. doi:10.1205/095758298529696

Ho, Y. S. et McKay, G. (2000). The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, *34*(3), 735‑742. doi:10.1016/S0043-1354(99)00232-8

Huang, M., Wan, J., Ma, Y., Li, W., Sun, X. et Wan, Y. (2010). A fast predicting neural fuzzy model for on-line estimation of nutrient dynamics in an anoxic/oxic process. *Bioresource Technology*, *101*(6), 1642‑1651. doi:10.1016/j.biortech.2009.08.111

Huang, Z. et Hahn, J. (2009). Fuzzy modeling of signal transduction networks. *Chemical Engineering Science*, *64*(9), 2044‑2056. doi:10.1016/j.ces.2009.01.041

Hunt, J. E. et Cooke, D. E. (1996). Learning using an artificial immune system. *Journal of Network and Computer Applications*, *19*(2), 189‑212. doi:10.1006/jnca.1996.0014

Hu, Z., Lei, L., Li, Y. et Ni, Y. (2003). Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution. *Separation and Purification Technology*, *31*(1), 13‑18. doi:10.1016/S1383-5866(02)00149-1

Inglezakis, V. J., Loizidou, M. D. et Grigoropoulou, H. P. (2003). Ion exchange of Pb2+, Cu2+, Fe3+, and Cr3+ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake. *Journal of Colloid and Interface Science*, *261*(1), 49‑54. doi:10.1016/S0021-9797(02)00244-8

Jackson, M. B. (1988). The dominant attached filamentous algae of Georgian Bay, the North Channel and Eastern Lake Huron: Field ecology and biomonitoring potential during 1980. Dans M. Munawar (dir.), *Limnology and Fisheries of Georgian Bay and the North Channel Ecosystems* (pp. 149‑171). Springer Netherlands. Repéré à http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-94-009-3101-5_11

Jang, J.-S. R. (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, *23*(3), 665‑685. doi:10.1109/21.256541

Jang, J. S. R. (1997). Neuro-fuzzy and soft computing; a computational approach to learning and machine intelligence. *Prentice Hall, Upper Saddle River*. Repéré 4 septembre 2015, à http://cumincad.scix.net/cgi-bin/works/Show?d036

Jeon, C. (2011). Removal of copper ion using rice hulls. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *17*(3), 517‑520. doi:10.1016/j.jiec.2010.10.020

Juang, R.-S. et Chiou, C.-H. (2000). Ultrafiltration rejection of dissolved ions using various weakly basic water-soluble polymers. *Journal of Membrane Science*, *177*(1–2), 207‑214. doi:10.1016/S0376-7388(00)00464-6

Juang, R.-S. et Chiou, C.-H. (2001). Feasibility of the use of polymer-assisted membrane filtration for brackish water softening. *Journal of Membrane Science*, *187*(1–2), 119‑127. doi:10.1016/S0376-7388(01)00330-1

Juang, R.-S. et Shiau, R.-C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *Journal of Membrane Science*, *165*(2), 159‑167. doi:10.1016/S0376-7388(99)00235-5

Jung, M.-W., Ahn, K.-H., Lee, Y., Kim, K.-P., Rhee, J.-S., Tae Park, J. et Paeng, K.-J. (2001). Adsorption characteristics of phenol and chlorophenols on granular activated carbons (GAC). *Microchemical Journal*, *70*(2), 123‑131. doi:10.1016/S0026-265X(01)00109-6

Kačuráková, M., Capek, P., Sasinková, V., Wellner, N. et Ebringerová, A. (2000). FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. *Carbohydrate Polymers*, *43*(2), 195‑203. doi:10.1016/S0144-8617(00)00151-X

Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K. et Namasivayam, C. (2001). Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*, *76*(1), 63‑65. doi:10.1016/S0960-8524(00)00072-9

Kamel, S., Hassan, E. M. et El-Sakhawy, M. (2006). Preparation and application of acrylonitrile-grafted cyanoethyl cellulose for the removal of copper (II) ions. *Journal of Applied Polymer Science*, *100*(1), 329‑334. doi:10.1002/app.23317

Kang, S.-Y., Lee, J.-U., Moon, S.-H. et Kim, K.-W. (2004). Competitive adsorption characteristics of Co2+, Ni2+, and Cr3+ by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater. *Chemosphere*, *56*(2), 141‑147. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.02.004

Karris, S. T. (2004). *Numerical Analysis Using MATLAB and Spreadsheets: Second Edition, EBook*. Orchard Publications.

Kennedy, J. (1997). The particle swarm: social adaptation of knowledge. Dans , *IEEE International Conference on Evolutionary Computation, 1997* (pp. 303‑308). doi:10.1109/ICEC.1997.592326

Kennedy, J. et Eberhart, R. (1995). Particle swarm optimization. Dans , *IEEE International Conference on Neural Networks, 1995. Proceedings* (vol. 4, pp. 1942‑1948 vol.4). doi:10.1109/ICNN.1995.488968

Khajeh, A. et Modarress, H. (2010). Prediction of solubility of gases in polystyrene by Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System and Radial Basis Function Neural Network. *Expert Systems with Applications*, *37*(4), 3070‑3074. doi:10.1016/j.eswa.2009.09.023

Khalighi, M., Farooq, S. et Karimi, I. A. (2012). Optimizing the PSA process of propylene/propane using Neuro-Fuzzy modeling. *Scopus*. Repéré à http://scholarbank.nus.edu.sg/handle/10635/64357

Khan, A. R., Ataullah, R. et Al-Haddad, A. (1997). Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, *194*(1), 154‑165. doi:10.1006/jcis.1997.5041

Khoramzadeh, E., Nasernejad, B. et Halladj, R. (2013). Mercury biosorption from aqueous solutions by Sugarcane Bagasse. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *44*(2), 266‑269. doi:10.1016/j.jtice.2012.09.004

Khor, E. et Lim, L. Y. (2003). Implantable applications of chitin and chitosan. *Biomaterials*, *24*(13), 2339‑2349. doi:10.1016/S0142-9612(03)00026-7

Klemm, D., Heublein, B., Fink, H.-P. et Bohn, A. (2005). Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition*, *44*(22), 3358‑3393. doi:10.1002/anie.200460587

Koble, R. A. et Corrigan, T. E. (1952). Adsorption isotherms for pure hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry*, *44*(2), 383‑387. doi:10.1021/ie50506a049

Koller. (2010). *Aide-mémoire de génie chimique* (DUNOD edition). Paris: DUNOD.

Kong, B., Tang, B., Liu, X., Zeng, X., Duan, H., Luo, S. et Wei, W. (2009). Kinetic and equilibrium studies for the adsorption process of cadmium(II) and copper(II) onto Pseudomonas aeruginosa using square wave anodic stripping voltammetry method. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1-3), 455‑460. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.010

Krajewska, B. et Olech, A. (1996). Pore structure of gel chitosan membranes. I. Solute diffusion measurements. *Polymer Gels and Networks*, *4*(1), 33‑43. doi:10.1016/0966-7822(95)00015-1

Kramareva, N. V., Finashina, E. D., Kucherov, A. V. et Kustov, L. M. (2003). Copper Complexes Stabilized by Chitosans: Peculiarities of the Structure, Redox, and Catalytic Properties. *Kinetics and Catalysis*, *44*(6), 793‑800. doi:10.1023/B:KICA.0000009056.74699.b8

Krishna, A. K. et Govil, P. K. (2007). Assessment of heavy metal contamination in soils around Manali industrial area, Chennai, Southern India. *Environmental Geology*, *54*(7), 1465‑1472. doi:10.1007/s00254-007-0927-z

Krysztafkiewicz, A., Binkowski, S. et Jesionowski, T. (2002). Adsorption of dyes on a silica surface. *Applied Surface Science*, *199*(1–4), 31‑39. doi:10.1016/S0169-4332(02)00248-9

Kubota, N., Fukuda, T. et Shimojima, K. (1996). Virus-evolutionary genetic algorithm for a self-organizing manufacturing system. *Computers & Industrial Engineering*, *30*(4), 1015‑1026. doi:10.1016/0360-8352(96)00049-6

Kucherov, A. V., Kramareva, N. V., Finashina, E. D., Koklin, A. E. et Kustov, L. M. (2003). Heterogenized redox catalysts on the basis of the chitosan matrix: 1. Copper complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, *198*(1–2), 377‑389. doi:10.1016/S1381-1169(03)00002-5

Kuncoro, E. P., Roussy, J. et Guibal, E. (2005). Mercury Recovery by Polymer-Enhanced Ultrafiltration: Comparison of Chitosan and Poly(Ethylenimine) Used as Macroligand. *Separation Science and Technology*, *40*(1-3), 659‑684. doi:10.1081/SS-200042646

Kurbus, T., Slokar, Y. M., Le Marechal, A. M. et Vončina, D. B. (2003). The use of experimental design for the evaluation of the influence of variables on the H2O2/UV treatment of model textile waste water. *Dyes and Pigments*, *58*(2), 171‑178. doi:10.1016/S0143-7208(03)00054-8

Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W.-H. et Babel, S. (2006). Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, *118*(1–2), 83‑98. doi:10.1016/j.cej.2006.01.015

Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*, *24*(4), 1‑39.

Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. part i. solids. *Journal of the American Chemical Society*, *38*(11), 2221‑2295. doi:10.1021/ja02268a002

Lee, S. M. et Davis, A. P. (2001). Removal of cu(II) and cd(II) from aqueous solution by seafood processing waste sludge. *Water Research*, *35*(2), 534‑540. doi:10.1016/S0043-1354(00)00284-0

Lee, S.-T., Mi, F.-L., Shen, Y.-J. et Shyu, S.-S. (2001). Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. *Polymer*, *42*(5), 1879‑1892. doi:10.1016/S0032-3861(00)00402-X

Leppert, D. (1990). Heavy metal sorption with clinoptilolite zeolite: alternatives for treating contaminated soil and water, *42*(604–608).

Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J. et Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal*, *44*(1), 19‑41. doi:10.1016/j.bej.2008.12.009

Liao, S.-H. et Wen, C.-H. (2007). Artificial neural networks classification and clustering of methodologies and applications – literature analysis from 1995 to 2005. *Expert Systems with Applications*, *32*(1), 1‑11. doi:10.1016/j.eswa.2005.11.014

Lim, C. P., Jain, P. L. C. et Dehuri, S. (2009). *Innovations in Swarm Intelligence* (1re éd.). Berlin ; New York: Springer-Verlag Berlin and Heidelberg GmbH & Co. K.

Lin, J. X., Zhan, S. L., Fang, M. H., Qian, X. Q. et Yang, H. (2008). Adsorption of basic dye from aqueous solution onto fly ash. *Journal of Environmental Management*, *87*(1), 193‑200. doi:10.1016/j.jenvman.2007.01.001

Liu, X. D., Tokura, S., Haruki, M., Nishi, N. et Sakairi, N. (2002). Surface modification of nonporous glass beads with chitosan and their adsorption property for transition metal ions. *Carbohydrate Polymers*, *49*(2), 103‑108. doi:10.1016/S0144-8617(01)00308-3

Llorens, J., Pujolà, M. et Sabaté, J. (2004). Separation of cadmium from aqueous streams by polymer enhanced ultrafiltration: a two-phase model for complexation binding. *Journal of Membrane Science*, *239*(2), 173‑181. doi:10.1016/j.memsci.2004.02.034

López, F. A., Martín, M. I., Pérez, C., López-Delgado, A. et Alguacil, F. J. (2003). Removal of copper ions from aqueous solutions by a steel-making by-product. *Water Research*, *37*(16), 3883‑3890. doi:10.1016/S0043-1354(03)00287-2

Loukidou, M. X., Matis, K. A., Zouboulis, A. I. et Liakopoulou-Kyriakidou, M. (2003). Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass. *Water Research*, *37*(18), 4544‑4552. doi:10.1016/S0043-1354(03)00415-9

Lowell, S., Shields, J. E., Thomas, M. A. et Thommes, M. (2004). *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*.

Low, K. S. et Lee, C. K. (1991). Cadmium uptake by the moss, Calymperes delessertii, Besch. *Bioresource Technology*, *38*(1), 1‑6.

Low, K. S., Lee, C. K. et Leo, A. C. (1995). Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. *Bioresource Technology*, *51*(2–3), 227‑231. doi:10.1016/0960-8524(94)00123-I

Low, K. S., Lee, C. K. et Mak, S. M. (2004). Sorption of copper and lead by citric acid modified wood. *Wood Science and Technology*, *38*(8), 629‑640. doi:10.1007/s00226-003-0201-9

Malisia, A. R. et Tizhoosh, H. R. (2006). Image Thresholding Using Ant Colony Optimization. Dans *The 3rd Canadian Conference on Computer and Robot Vision, 2006* (pp. 26‑26). doi:10.1109/CRV.2006.42

Mamdani, E. H. et Assilian, S. (1999). An Experiment in Linguistic Synthesis with a Fuzzy Logic Controller. *International Journal of Human-Computer Studies*, *51*(2), 135‑147. doi:10.1006/ijhc.1973.0303

Manceau, A., Marcus, M. A. et Tamura, N. (2002). Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *49*(1), 341‑428. doi:10.2138/gsrmg.49.1.341

Mandal, S., Mahapatra, S. S., Sahu, M. K. et Patel, R. K. (2015). Artificial neural network modelling of As(III) removal from water by novel hybrid material. *Process Safety and Environmental Protection*, *93*, 249‑264. doi:10.1016/j.psep.2014.02.016

Marshall, W. E., Wartelle, L. H., Boler, D. E., Johns, M. M. et Toles, C. A. (1999). Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, *69*(3), 263‑268. doi:10.1016/S0960-8524(98)00185-0

Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I. L. et Calero, M. (2012). Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *18*(3), 1006‑1012. doi:10.1016/j.jiec.2011.11.150

Martín-Lara, M. Á., Rico, I. L. R., Vicente, I. de la C. A., García, G. B. et de Hoces, M. C. (2010). Modification of the sorptive characteristics of sugarcane bagasse for removing lead from aqueous solutions. *Desalination*, *256*(1–3), 58‑63. doi:10.1016/j.desal.2010.02.015

Matis, K. A. et Zouboulis, A. I. (1994). Flotation of cadmium-loaded biomass. *Biotechnology and Bioengineering*, *44*(3), 354‑360. doi:10.1002/bit.260440313

McLellan, J. K. et Rock, C. A. (1988). Pretreating landfill leachate with peat to remove metals. *Water, Air, and Soil Pollution*, *37*(1-2), 203‑215. doi:10.1007/BF00226492

McMillan, W. G. et Teller, E. (1951). The Assumptions of the B.E.T. Theory. *The Journal of Physical Chemistry*, *55*(1), 17‑20. doi:10.1021/j150484a003

Meink, F., Stooff, H. et Kohlschütter, H. (1977). *Les Eaux résiduaires industrielles*. Paris; New York; Barcelone.

Micromeritics Instrument Corporation. (s.d.). *Temkin isotherm | microReport*. Repéré à http://micro-report.com/isotherm-models/temkin-isotherm/

Miller, F. P., Vandome, A. F. et McBrewster, J. (2010). *Artificial Bee Colony Algorithm: Operations research, Bees algorithm, Evolutionary computation, Intelligent Water Drops, Swarm intelligence*. Alphascript Publishing.

Miretzky, P. et Cirelli, A. F. (2009). Hg(II) removal from water by chitosan and chitosan derivatives: A review. *Journal of Hazardous Materials*, *167*(1–3), 10‑23. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.01.060

Mitchell, M. (1998). *An Introduction to Genetic Algorithms (Complex Adaptive Systems)*. A Bradford Book. Repéré à http://www.amazon.ca/exec/obidos/redirect?tag=citeulike09-20&path=ASIN/0262631857

Mohammadi, T., Madaeni, S. S. et Moghadam, M. K. (2003). Investigation of membrane fouling. *Desalination*, *153*(1–3), 155‑160. doi:10.1016/S0011-9164(02)01118-9

Monarrez, I. M. (2004). *Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques* (Doctorat). Institue Agronomique, Paris.

Monier, M., Ayad, D. M., Wei, Y. et Sarhan, A. A. (2010). Preparation and characterization of magnetic chelating resin based on chitosan for adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions. *Reactive and Functional Polymers*, *70*(4), 257‑266. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.002

Monser, L. et Adhoum, N. (2002). Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater. *Separation and Purification Technology*, *26*(2–3), 137‑146. doi:10.1016/S1383-5866(01)00155-1

Morel, R. (1996). *Les sols cultivés* (2 edition). Tech et Doc, Laoisier.

Muzzarelli, R. A. A. (1973). *Natural chelating polymers;: Alginic acid, chitin, and chitosan* (1st edition). Oxford, New York: Pergamon Press.

Narendra, K. S. et Parthasarathy, K. (1990). Identification and control of dynamical systems using neural networks. *IEEE Transactions on Neural Networks*, *1*(1), 4‑27. doi:10.1109/72.80202

Ncibi, M. C., Mahjoub, B. et Seffen, M. (2008). Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne : Posidonia oceanica (L.) delile. doi:10.7202/019166ar

Netpradit, S., Thiravetyan, P. et Towprayoon, S. (2003). Application of 'waste' metal hydroxide sludge for adsorption of azo reactive dyes. *Water Research*, *37*(4), 763‑772. doi:10.1016/S0043-1354(02)00375-5

Nordberg, G. F. (2007). *Handbook on the Toxicology of Metals*. Academic Press Inc.

Nouri, S., Haghseresht, F. et Lu, G. Q. M. (2002). Comparison of Adsorption Capacity of p-Cresol & p-Nitrophenol by Activated Carbon in Single and Double Solute. *Adsorption*, *8*(3), 215‑223. doi:10.1023/A:1021260501001

Nriagu, J. O. et Nieboer, E. (1988). *Chromium in the Natural and Human Environments*. John Wiley & Sons.

Oguz, E. et Ersoy, M. (2010). Removal of Cu2+ from aqueous solution by adsorption in a fixed bed column and Neural Network Modelling. *Chemical Engineering Journal*, *164*(1), 56‑62. doi:10.1016/j.cej.2010.08.016

Ouki, S. K. et Kavannagh, M. (1997). Performance of Natural Zeolites for the Treatment of Mixed Metal-Contaminated Effluents. *Waste Management & Research*, *15*(4), 383‑394. doi:10.1177/0734242X9701500406

Palumbo, A. J., Daughney, C. J., Slade, A. H. et Glover, C. N. (2013). Influence of pH and natural organic matter on zinc biosorption in a model lignocellulosic biofuel biorefinery effluent. *Bioresource Technology*, *146*, 169‑175. doi:10.1016/j.biortech.2013.07.053

Pan, B. C., Xiong, Y., Su, Q., Li, A. M., Chen, J. L. et Zhang, Q. X. (2003). Role of amination of a polymeric adsorbent on phenol adsorption from aqueous solution. *Chemosphere*, *51*(9), 953‑962. doi:10.1016/S0045-6535(03)00038-9

Panday, K. K., Prasad, G. et Singh, V. N. (1984). Removal of Cr(V1) from aqueous solutions by adsorption on fly ash-wollastonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology. Chemical Technology*, *34*(7), 367‑374. doi:10.1002/jctb.5040340703

Panday, K. K., Prasad, G. et Singh, V. N. (1985). Copper II removal from aqueous solutions by fly ash. *Water Research*, *19*, 869–873.

Patel, J. et Gianchandani, R. (2011). *ANFIS Control for Robotic Manipulators: Adaptive Neuro Fuzzy Inference Systems for Intelligent Control*. LAP LAMBERT Academic Publishing.

Pehlivan, E., Altun, T. et Parlayici, Ş. (2012). Modified barley straw as a potential biosorbent for removal of copper ions from aqueous solution. *Food Chemistry*, *135*(4), 2229‑2234. doi:10.1016/j.foodchem.2012.07.017

Pereira, F. V., Gurgel, L. V. A. et Gil, L. F. (2010). Removal of Zn2+ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). *Journal of Hazardous Materials*, *176*(1–3), 856‑863. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.115

Pereira, M. F. R., Soares, S. F., Órfão, J. J. M. et Figueiredo, J. L. (2003). Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups. *Carbon*, *41*(4), 811‑821. doi:10.1016/S0008-6223(02)00406-2

Petroni, S., Pires, M. et Munita, C. (2004). Use of radiotracer in adsorption studies of copper on peat. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, *259*(2), 239‑243. doi:10.1023/B:JRNC.0000017295.68663.6b

Pharmacopée. (2000). *Pharmacopée européenne. : Addendum 2001, 3ème édition*. Strasbourg France: Conseil de l'Europe.

Polaczek, E., Starzyk, F., Maleńki, K. et Tomasik, P. (2000). Inclusion complexes of starches with hydrocarbons. *Carbohydrate Polymers*, *43*(3), 291‑297. doi:10.1016/S0144-8617(00)00153-3

Pradas, E. G., Sánchez, M. V., Cruz, F. C., Viciana, M. S. et Pérez, M. F. (1994). Adsorption of cadmium and zinc from aqueous solution on natural and activated bentonite. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *59*(3), 289‑295. doi:10.1002/jctb.280590312

Prado, A. G. S., Moura, A. O., Holanda, M. S., Carvalho, T. O., Andrade, R. D. A., Pescara, I. C., … Zara, L. F. (2010). Thermodynamic aspects of the Pb adsorption using Brazilian sawdust samples: Removal of metal ions from battery industry wastewater. *Chemical Engineering Journal*, *160*(2), 549‑555. doi:10.1016/j.cej.2010.03.066

Prakash, N., Manikandan, S. A., Govindarajan, L. et Vijayagopal, V. (2008). Prediction of biosorption efficiency for the removal of copper(II) using artificial neural networks. *Journal of Hazardous Materials*, *152*(3), 1268‑1275. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.08.015

Pyatt, F. B., Pyatt, A. J., Walker, C., Sheen, T. et Grattan, J. P. (2005). The heavy metal content of skeletons from an ancient metalliferous polluted area in southern Jordan with particular reference to bioaccumulation and human health. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *60*(3), 295‑300. doi:10.1016/j.ecoenv.2004.05.002

Rahmanian, B., Pakizeh, M., Esfandyari, M., Heshmatnezhad, F. et Maskooki, A. (2011). Fuzzy modeling and simulation for lead removal using micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF). *Journal of Hazardous Materials*, *192*(2), 585‑592. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.05.051

Rajabioun, R. (2011). Cuckoo Optimization Algorithm. *Applied Soft Computing*, *11*(8), 5508‑5518. doi:10.1016/j.asoc.2011.05.008

Ravi Kumar, M. N. V. (2000). A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and Functional Polymers*, *46*(1), 1‑27. doi:10.1016/S1381-5148(00)00038-9

Rebouh, S., Bouhedda, M. et Hanini, S. (2015). Neuro-fuzzy modeling of Cu(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution by wheat straw. *Desalination and Water Treatment*, *0*(0), 1‑16. doi:10.1080/19443994.2015.1009171

Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. et Le Cloirec, P. (2002). Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies. *Environmental Science & Technology*, *36*(9), 2067‑2073. doi:10.1021/es0102989

Reddad, Z., Gérente, C., Andrès, Y., Thibault, J.-F. et Le Cloirec, P. (2003). Cadmium and lead adsorption by a natural polysaccharide in MF membrane reactor: experimental analysis and modelling. *Water Research*, *37*(16), 3983‑3991. doi:10.1016/S0043-1354(03)00295-1

Redlich, O. et Peterson, D. L. (1959). A Useful Adsorption Isotherm. *The Journal of Physical Chemistry*, *63*(6), 1024‑1024. doi:10.1021/j150576a611

Reza Pishvaie, M. et Shahrokhi, M. (2006). Control of pH processes using fuzzy modeling of titration curve. *Fuzzy Sets and Systems*, *157*(22), 2983‑3006. doi:10.1016/j.fss.2006.05.010

Rinaudo, M. (2006). Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*, *31*(7), 603‑632. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001

Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Ferro-García, M. A. et Moreno-Castilla, C. (2003). Bioadsorption of Pb(II), Cd(II), and Cr(VI) on activated carbon from aqueous solutions. *Carbon*, *41*(2), 323‑330. doi:10.1016/S0008-6223(02)00293-2

Robinson, T., Chandran, B. et Nigam, P. (2002a). Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Research*, *36*(11), 2824‑2830. doi:10.1016/S0043-1354(01)00521-8

Robinson, T., Chandran, B. et Nigam, P. (2002b). Studies on desorption of individual textile dyes and a synthetic dye effluent from dye-adsorbed agricultural residues using solvents. *Bioresource Technology*, *84*(3), 299‑301. doi:10.1016/S0960-8524(02)00039-1

Rocha, C. G., Zaia, D. A. M., Alfaya, R. V. da S. et Alfaya, A. A. da S. (2009). Use of rice straw as biosorbent for removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) ions in industrial effluents. *Journal of Hazardous Materials*, *166*(1), 383‑388. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.074

Rubio, J., Souza, M. L. et Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Minerals Engineering*, *15*(3), 139‑155. doi:10.1016/S0892-6875(01)00216-3

Russel, S. et Norvig, P. (2010). *Intelligence artificielle* (3e édition). Paris: Pearson.

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons.

Sabnis, S. et Block, L. H. (1997). Improved infrared spectroscopic method for the analysis of degree of N-deacetylation of chitosan. *Polymer Bulletin*, *39*(1), 67‑71. doi:10.1007/s002890050121

Sadrzadeh, M., Mohammadi, T., Ivakpour, J. et Kasiri, N. (2008). Separation of lead ions from wastewater using electrodialysis: Comparing mathematical and neural network modeling. *Chemical Engineering Journal*, *144*(3), 431‑441. doi:10.1016/j.cej.2008.02.023

Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Porkodi, K., Varadarajan, P. R. et Subburaam, C. V. (2006). Adsorption of dissolved Reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste. *Bioresource Technology*, *97*(14), 1618‑1625. doi:10.1016/j.biortech.2005.08.001

Shahidi, F., Arachchi, J. K. V. et Jeon, Y.-J. (1999). Food applications of chitin and chitosans. *Trends in Food Science & Technology*, *10*(2), 37‑51. doi:10.1016/S0924-2244(99)00017-5

Sha, L., Xueyi, G., Ningchuan, F. et Qinghua, T. (2009). Adsorption of Cu2+ and Cd2+ from aqueous solution by mercapto-acetic acid modified orange peel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *73*(1), 10‑14. doi:10.1016/j.colsurfb.2009.04.021

Sharma, S. K. (2001). *Adsorptive Iron Removal from Groundwater*. CRC Press.

Shen, Y.-H. (2002). Removal of phenol from water by adsorption–flocculation using organobentonite. *Water Research*, *36*(5), 1107‑1114. doi:10.1016/S0043-1354(01)00324-4

Shu, X. Z. et Zhu, K. J. (2000). A novel approach to prepare tripolyphosphate/chitosan complex beads for controlled release drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, *201*(1), 51‑58. doi:10.1016/S0378-5173(00)00403-8

Singh, M., Sharma, R. et Banerjee, U. C. (2002). Biotechnological applications of cyclodextrins. *Biotechnology Advances*, *20*(5–6), 341‑359. doi:10.1016/S0734-9750(02)00020-4

Sips, R. (1948). Combined form of Langmuir and Freundlich equations, *16*, 490–495.

Slejko, F. L. (1985). *Adsorption Technology* (1 edition). New York: CRC Press.

Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Rosa, M. F., Keukeleire, D. et Nascimento, R. F. (2010). Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. *Journal of Environmental Management*, *91*(8), 1634‑1640. doi:10.1016/j.jenvman.2010.02.011

Steenkamp, G. C., Keizer, K., Neomagus, H. W. J. P. et Krieg, H. M. (2002). Copper(II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. *Journal of Membrane Science*, *197*(1–2), 147‑156. doi:10.1016/S0376-7388(01)00608-1

Suzuki, M. (1990). *Adsorption engineering*. Kodansha.

Synowiecki, J. et Al-Khateeb, N. A. (2003). Production, Properties, and Some New Applications of Chitin and Its Derivatives. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, *43*(2), 145‑171. doi:10.1080/10408690390826473

Takagi, T. et Sugeno, M. (1985). Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. *IEEE Transactions on Systems, Man and Cybernetics*, *SMC-15*(1), 116‑132. doi:10.1109/TSMC.1985.6313399

Talbot, D. D. (2009). *Chromium*. BiblioLife.

Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. et Hameed, B. H. (2008). Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*, *154*(1–3), 337‑346. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.10.031

Teo, J. et Abbass, H. A. (2001). *An annealing approach to the mating-flight trajectories in the marriage in honey bees optimization algorithm*.

Thomas, F. (1984). *Propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines* (Rapport intermédiaire).

Torab-Mostaedi, M., Asadollahzadeh, M., Hemmati, A. et Khosravi, A. (2013). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies for biosorption of cadmium and nickel on grapefruit peel. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *44*(2), 295‑302. doi:10.1016/j.jtice.2012.11.001

Toth, J. (1971). State equations of the solid gas interface layer, *69*, 311–317.

Turan, N. G., Mesci, B. et Ozgonenel, O. (2011). The use of artificial neural networks (ANN) for modeling of adsorption of Cu(II) from industrial leachate by pumice. *Chemical Engineering Journal*, *171*(3), 1091‑1097. doi:10.1016/j.cej.2011.05.005

Ullmann's. (2011). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 40 Volume Set* (7 edition). Weinheim: Wiley-VCH.

Urbanczyk, G. W. et Lipp-Symonowicz, B. (1994). The influence of processing terms of chitosan membranes made of differently deacetylated chitin on the crystalline structure of membranes. *Journal of Applied Polymer Science*, *51*(13), 2191‑2194. doi:10.1002/app.1994.070511311

Varma, A. J., Deshpande, S. V. et Kennedy, J. F. (2004). Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. *Carbohydrate Polymers*, *55*(1), 77‑93. doi:10.1016/j.carbpol.2003.08.005

Vasudevan, P., Padmavathy, V. et Dhingra, S. C. (2003). Kinetics of biosorption of cadmium on Baker's yeast. *Bioresource Technology*, *89*(3), 281‑287. doi:10.1016/S0960-8524(03)00067-1

Velazquez-Jimenez, L. H., Pavlick, A. et Rangel-Mendez, J. R. (2013). Chemical characterization of raw and treated agave bagasse and its potential as adsorbent of metal cations from water. *Industrial Crops and Products*, *43*, 200‑206. doi:10.1016/j.indcrop.2012.06.049

Verbych, S., Bryk, M. et Zaichenko, M. (2006). Water treatment by enhanced ultrafiltration. *Desalination*, *198*(1–3), 295‑302. doi:10.1016/j.desal.2005.12.029

Vieira, R. S. et Beppu, M. M. (2006). Interaction of natural and crosslinked chitosan membranes with Hg(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *279*(1–3), 196‑207. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.01.026

Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K. et Velan, M. (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of Hazardous Materials*, *133*(1–3), 304‑308. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.10.016

Vogel. (1997). *Fermentation & Biochemical Engineering Handbook: Principles, Process Design & Equipment*. Co-CBS.

Wan, J., Huang, M., Ma, Y., Guo, W., Wang, Y., Zhang, H., … Sun, X. (2011). Prediction of effluent quality of a paper mill wastewater treatment using an adaptive network-based fuzzy inference system. *Applied Soft Computing*, *11*(3), 3238‑3246. doi:10.1016/j.asoc.2010.12.026

Wan Ngah, W. S., Endud, C. S. et Mayanar, R. (2002). Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, *50*(2), 181‑190. doi:10.1016/S1381-5148(01)00113-4

Wan Ngah, W. S. et Hanafiah, M. a. K. M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresource Technology*, *99*(10), 3935‑3948. doi:10.1016/j.biortech.2007.06.011

Weber, W. (1972). *Physicochemical Processes* (Writing in Book edition). Wiley.

Witek-Krowiak, A. (2012). Analysis of temperature-dependent biosorption of Cu2+ ions on sunflower hulls: Kinetics, equilibrium and mechanism of the process. *Chemical Engineering Journal*, *192*, 13‑20. doi:10.1016/j.cej.2012.03.075

Wurzburg, O. B. (1986). *Modified Starches: Properties and Uses*. Boca Raton, Fla: CRC Press Inc.

Yang, C. Q. (1993). Infrared spectroscopy studies of the effects of the catalyst on the ester cross-linking of cellulose by poly(carboxylic acids). *Journal of Applied Polymer Science*, *50*(12), 2047‑2053. doi:10.1002/app.1993.070501202

Yang, R. T. (1997). *Gas Separation by Adsorption Processes*. Singapore ; River Edge, N.J: World Scientific Pub Co Inc.

Yan, G. et Viraraghavan, T. (2003). Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus Mucor rouxii. *Water Research*, *37*(18), 4486‑4496. doi:10.1016/S0043-1354(03)00409-3

Yang, X.-S. et Deb, S. (2009). Cuckoo Search via Lévy flights. Dans *World Congress on Nature Biologically Inspired Computing, 2009. NaBIC 2009* (pp. 210‑214). doi:10.1109/NABIC.2009.5393690

Yao, K. D., Liu, J., Zhao, R. Z., Wang, W. H. et Wei, L. (1998). Dynamic water absorption characteristics of chitosan-based hydrogels - An investigation by positron annihilation lifetime spectroscopy, *255*(1). Repéré à http://ir.ihep.ac.cn/handle/311005/112017

Yasin, Y., Ahmad, F. B. H., Ghaffari-Moghaddam, M. et Khajeh, M. (2014). Application of a hybrid artificial neural network–genetic algorithm approach to optimize the lead ions removal from aqueous solutions using intercalated tartrate-Mg–Al layered double hydroxides. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *1–2*, 2‑7. doi:10.1016/j.enmm.2014.03.001

Yavuz, Ö., Altunkaynak, Y. et Güzel, F. (2003). Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. *Water Research*, *37*(4), 948‑952. doi:10.1016/S0043-1354(02)00409-8

Yetilmezsoy, K. et Demirel, S. (2008). Artificial neural network (ANN) approach for modeling of Pb(II) adsorption from aqueous solution by Antep pistachio (Pistacia Vera L.) shells. *Journal of Hazardous Materials*, *153*(3), 1288‑1300. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.092

Yu, Q., Zhuang, X., Wang, Q., Qi, W., Tan, X. et Yuan, Z. (2012). Hydrolysis of sweet sorghum bagasse and eucalyptus wood chips with liquid hot water. *Bioresource Technology*, *116*, 220‑225. doi:10.1016/j.biortech.2012.04.031

Yuryev, V. P., Cesaro, A. et Bergthaller, W. J. (2002). *Starch and Starch Containing Origins Structure, Properties and New Technologies: Structure, Properties, and New Technologies*. New York: Nova Biomedical.

Zadeh, L. A. (1965). Fuzzy sets. *Information and Control*, *8*(3), 338‑353. doi:10.1016/S0019-9958(65)90241-X

Zaggout, F. R. (2001). Removal of copper from water by decaying Tamrix gallica leaves. *Asian Journal of Chemistry*, *13*(2), 639.

Zhang, A., Asakura, T. et Uchiyama, G. (2003). The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group. *Reactive and Functional Polymers*, *57*(1), 67‑76. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2003.07.005

Zhang, L.-M. et Chen, D.-Q. (2002). An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, *205*(3), 231‑236. doi:10.1016/S0927-7757(02)00039-0