République Algérienne Démocratique Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA
Faculté de la Technologie
Département de Génie de Procédés et Environnement

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

Mlle. AICHOUBA Zahoua
Mlle. CHABOUNI Djamila

En vue de L'obtention du Diplôme de master en Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Dirigé par :

- Dr. LAIDI Maamar (Encadreur)
- Pr.HANINI Salah (CO-Encadreur)
- Mr. IBRIR Abdallah (CO-Encadreur)

Thème

Contribution à la modélisation de l'adsorption multicomposants des polluants organiques sur différents adsorbants par réseau de neurone artificiel

Soutenue le 16 mai 2018. Devant l'honorable jury composé de :

Président : Mr.BITTAM Said (M.A.A,Université de Médéa)
Examinateur : Mr.MESELEM Yamin (M.A.B,Université de Médéa)

Promo 2017-2018

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Les deux prunelles de mes yeux,

Mes parents,

Et mes sœurs, surtout Amira et Feriel

À toutes ma famille,

Ma binôme Djamila

Et à tous mes amis,

A tous ceux qui m'ont aidé, de près ou de loin, même avec un mot d'encouragement et de gentillesse.

Á Toutes la promotion de génie chimiques et génie des procédés « Master »2017-2018.

Zahoua

© www.coolestill.net

Dédicace

Tout d'abord, je rends un grand hommage à mon père et je pris

ALLAH le tout puissant de l'accepter dans son vaste paradis.

Je dédie ce modeste travail, A la lumière de ma vie et l'espoir de mon existence ma mère.

A mes frères : Faride, Aymene.

A mes soeurs : Zoulikha, Fatima, Soad, Nora,

Á toutes mes amies surtout : Zahoua , Linda , Rachida , Asma, Fouzia, Hiba, Amel, Hayet.

AUX meilleures gens que donne la joie à ma vie.

A tous la famille Chabouni.

Á Toutes la promotion de génie chimiques

« Master »2017-2018.

Djamila

© www.cestlu.net

Remerciements

*Au terme de ce Mémoire nous tenons à remercier tout naturellement en premier lieu **ALLAH** qui nous a donné la force, le courage et la patience de bien mener ce travail.*

*Ce travail a été réalisé sous la direction de Monsieur **M. LAIDI**, Maître de Conférences de Yahia Farès de Médéa, qu'il trouve l'expression de notre profonde reconnaissance pour sa compétence, ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.*

*Un hommage particulier au co-promoteur de cette étude **Pr. S. HANINI** qu'il trouve ainsi l'expression de notre profonde reconnaissance pour sa compétence, ses encouragements et ses précieux conseils durant le déroulement de ce travail.*

Nos remerciements au Mr. IBRIR pour ses encouragements et ses conseil.

Nos plus vifs remerciements vont également à Messieurs les membres jury.

Nos sentiments vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

الملخص: نمذجة الامتزاز متعدد المكونات لبعض الملوثات العضوية بواسطة الشبكة العصبية الاصطناعية.

يعد وجود الملوثات العضوية في مياه الصرف والنفايات السائلة سببا مؤثرا في اختلال التوازن البيئي، حيث تم اقتراح العديد من التقنيات للحد من هذه المشكلة. وتعدُ طريقة الامتزاز الأكثر شيوعا بينها لكفاءتها وانخفاض تكاليفها.

ويتمثل الهدف من هذا العمل في نمذجة ظاهرة الامتزاز متعدد المكونات باستخدام نماذج قائمة على الذكاء الاصطناعي ،حيث اقترحنا تصميم الشبكة العصبية الاصطناعية، من خلال جمع قاعدة بيانات من عدة مصادر (مقالات علمية) تتمحور حول الامتزاز متعدد المكونات (الثلاثي) الثابت للتنبؤ بالكميات الممتزة باستخدام برنامج MATLAB في برمجة هذه التصاميم .

و تشير النتائج إلى أن الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA) ذات بنية (5-9-3) متمثلة في 5 خلايا عصبية في طبقة المداخل ، 9 خلايا عصبية في الطبقة المخفية و 3 خلايا عصبية في طبقة النواتج.

حيث لاحظنا أن تصميم ال(RNA) قد أجري بشكل بسيط وسريع وكان دقيقا ومستقرا.

أما النتائج المتحصل عليها فتُظهر أن تصميم ال RNA أعطى دقة، حيث تحصلنا على متوسط مربع الخطأ MSE (1.1099 0.4124 0.0536).

وبعد النظر في النتائج المتحصل عليها نوصي باستخدام تصميم ال RNA لتقدير الحركية الامتزازية لنظام متعدد المكونات (الثلاثي).

الكلمات المفتاحية : امتزاز متعدد المكونات، الملوثات العضوية، الشبكات العصبية الاصطناعية.

Abstract: Contribution to the modeling of the multicomponent adsorption of organic pollutants on various adsorbents by artificial neural network.

The presence of organic pollutants in industrial wastewater and effluents is increasing which leads to an ecological imbalance. The solution of this problem is to find a better and more efficient technique for separating these contaminants (multiorganic) from effluent water. The most used separation technique is the adsorption method due to its reduced cost and low maintenance.

The aim of this work is to model the tertiary (multiorganic) multicomponent adsorption system using artificial intelligence-based models. In this work database has been collected from scientific papers that contain the adsorption kinetic of various adsorbates on different adsorbent. This study proposes one novel modeling algorithm, i.e. Artificial Neural Networks (ANN), for accurate prediction of various tertiary multicomponents quantities using commonly available operational parameters. This method was programmed using **MATLAB** software. Results show that the Artificial Neural Networks (ANN) has architecture of {5-9-3} neurons in the input, hidden and output layers respectively.

We noticed that the RNA design was performed in a simple, fast, accurate and stable manner.

The obtained results show that the RNA design gave accuracy, where we obtained the mean square error MSE (0.0536 0.4124 1.1099).

After considering the obtained results, we recommend using the RNA design to estimate the adsorption kinetics of the multi-component system.

Keywords: modeling, multicomponents adsorption, organic polluants, artificiel neural network.

Résumé: Contribution à la modélisation de l'adsorption multicomposant des polluants organiques sur différents adsorbants par réseau de neurone artificiel.

La présence de polluants organiques dans les eaux usées et effluents industriels augmente ce qui conduit à un déséquilibre écologique. La solution de ce problème est de trouver une meilleure technique et plus efficace pour séparer ces contaminants (multiorganique) des eaux usées. La technique de séparation la plus utilisée est la méthode d'adsorption en raison de son coût réduit et de son faible entretien.

Le but de ce travail est de modéliser le système d'adsorption multi-composant tertiaire (multiorganique) en utilisant des modèles basés sur l'intelligence artificielle. Dans ce travail la base de données a été recueillie à partir de documents scientifiques qui contiennent la cinétique d'adsorption des différents adsorbats sur différents adsorbants. Cette étude propose un nouvel algorithme de modélisation, à savoir les réseaux de neurones artificiels (RNA), pour une prédiction précise de diverses quantités de multi-composants tertiaires en utilisant des paramètres opérationnels généralement disponibles. Cette méthode a été programmée en utilisant le logiciel MATLAB. Les résultats montrent que les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont une architecture de neurones {5-9-3} dans les couches d'entrée, cachée et de sortie respectivement.

Le modèle RNA a été légèrement réalisé, il est précis, stable et rapide, où nous avons obtenu l'erreur quadratique moyenne MSE (0,0536 0,4124 1,1099).

Après avoir considéré les résultats obtenus, nous recommandons d'utiliser la conception de l'RNA pour estimer la cinétique d'adsorption du système à plusieurs composants.

Mots-clés: modélisation, adsorption multicomposants, polluants organiques, réseaux de neurones artificiels.

Table des matières ……I

Abréviation ……...VII

Nomenclature ……..……VIII

Liste des figures ……....X

Liste des tableaux ……XII

Introduction générale ……..1

Chapitre I. Généralité sur la pollution

I.1. Introduction ……..……..2

I.2. Définition ……...…….2

I.3.Types de pollution ……...…….3

I.3.1.La pollution naturelle ……..…….3

I.3.2.La pollution industrielle ……..…….3

I.4. Les sources de la pollution ……....3

I.4.1. Source urbaine ……..……3

I.4.2. Source industrielle ……..……4

I.4.3 Source agricole ……..4

I.4.5. Source naturelle ……...4

I.4.6. Source microbiologique ……...……5

I.5. Classification de la pollution ……..……..5

I.6. Les principaux types des polluants ……..…6

I.6.1. Polluants inorganiques ……...…6

I.6.2. Polluants organiques ……..…6

I.7. Paramètres de pollution des eaux ……7

I.7.1. Les matières colorantes ……..……7

I.7.2. Les sels minéraux ……..……7

I.7.3. Les éléments nutritifs ……...……7

I.7.4. Les matières en suspension (MES) .....……...7

I.7.5. Les micro-organismes ……...…8

I.8. Les différents types de polluant organique ……8

I.8.1. Les polychlorobiphényles (PCB) ……8

I.8.2. Solvants chlorés ……...…8

I.8.3. Dérivés du benzène ……..……8

I.8.4. Les pesticides……...……8

I.8.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ……...…..8

A. Acétone ……..…9
A.1. Propriétés physiques ……..…9
A.2. Propriétés chimiques ……..……9
A.3. Les effets de l'acétone ……..……10
A.3.1. Sur l'homme ……..……..10
A.3.1.1. Toxicité aigüe ……11
A.3.1.2. Toxicité chronique ……..…..12
A.3.1.3. Effets génotoxiques ……..12
A.3.1.4. Effets cancérogènes ……...……12
A.3.2. Effets sur la reproduction ……..……12
A.3.3. Chez l'animal ……...……..12
B. Butanol ……13
B.1. Propriétés physiques ……13
B.2. Propriétés chimiques ……..…13
B.3. Les effets de butanol ……14
B.3.1. Chez l'homme ……...14
B.3.1.1. Toxicité aigüe ……..15
B.3.1.2. Toxicité chronique ……15
B.3.1.3. Effets génotoxiques ……16
B.3.1.4. Effets cancérogènes ……...……16
B.3.2. Effets sur la reproduction ……..…16
B.3.3. Chez l'animal……..…16
C. Ethanol ……..…16
C.1.Propriétés physiques ……...……17
C.2. Propriétés chimiques ……17
C.3. Les effets de l'éthanol ……...……18
C.3.1. Toxicité sur l'homme ……19
C.3.1.1. Toxicité aiguë ……..19
C.3.1.2. Toxicité chronique ……..……20
C.3.1.3. Effets génotoxiques ……..…….. 21
C.3.1.4. Effets cancérogènes ……..……21
C.3.2. Effets sur la reproduction ……..……..22
C.3.3. Chez l'animal ……..……22
I.9. Procédés de dégradation des polluants organiques ……....24

I.9.1. Les traitements thermiques ……..24
I.9.2. Procédés physiques ……24
I.9.3. Procédés biologiques ……24
I.9.4. Procédés chimiques ……..24
I.9.5. Les procédés hybrides ……25
I.10. Conclusion ……25
Chapitre II. Généralité sur l'adsorption
II.1. Introduction ……..27
II.2. Adsorption statique mono-composants ……27
II.2.1. Définition de l'adsorption ……27
II.2.2. Types d'adsorption ……28
II.2.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) ……28
II.2.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption) ……..28
II.2.3. Temps d'adsorption ……29
II.2.4. Chaleur d'adsorption ……30
II.2.5. Mécanisme d'adsorption ……31
II.2.6. Modélisation de la cinétique de l'adsorption ……32
II.2.6.1. Modèles bases sur la composition des milieux ……33
II.2.6.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre ……33
II.2.6.1.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre ……..33
II.2.6.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire ……34
II.2.6.2.1. Modèle de la diffusion intra particule ……34
II.2.6.2.2. Modèle de la diffusion homogène de surface ……34
II.2.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption ……34
II.2.7.1. Facteurs liés à l'adsorbant ……34
A. Structure de l'adsorbant ……34
B. Surface spécifique ……35
C. L'origine de l'adsorbant ……35
D. La distribution de la taille des pores ……35
E. La distribution de la taille des grains ……35
F. Surface chimique ……..35
II.2.7.2. Facteurs liés à l'adsorbat ……35
A. Solubilité ……35
B. Polarité ……35

C. Dimension moléculaire ……...….36
II.2.7.3. Facteurs liées aux conditions opératoires ……..36
A. Température ……..……..36
B. pH ……..…36
C. Cas des mélanges ……....36
D. Effet de la vitesse d'agitation ……..……..36
II.2.8. Isothermes d'adsorption ……...…..36
II.2.8.1. Classification des isothermes d'adsorption ……..…36
- Isotherme de type I ……...…36
- Isotherme de type II ……..36
- Isotherme de type III ……..37
- Isotherme de type IV ……..…..37
- Isotherme de type V ……..37

II.2.8.1.1. Adsorption en mode statique……..…37
II.2.8.1.2. Adsorption en mode dynamique……...…..38
II.2.8.2. Modélisation de l'équilibre d'adsorption ……...38
II.2.8.2.1. Isotherme de Langmuir ……..…..38
II.2.8.2.2. Isotherme de Freundlich ……..…38
II.2.8.2.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller) ……...…….39
II.2.8.2.4. Isotherme de Temkin ……...39
II.3. Adsorption statique multi-composants ……..……..41
II.3.1. Modèles d'adsorption en multi-constituants……41
II.3.1.1. Modèle de Langmuir généralisé ……...……..41
II.4. Utilisation de l'adsorption ……...42
II.5. Adsorbants ……..…..42
II.5.1. Caractérisations des adsorbants ……43
A. Structure poreuse ……43
B. Surface spécifique ……..43
II.5.2.Types d'adsorbants ……..44
II.5.2.1. Charbon actif ……...……44
II.5.2.1.1. Préparation du charbon actif ……...….44
A. Carbonisation ……44
B. Activation ……..…45
II.5.2.1.2.Différentes formes du charbon actif ……..……45

II.5.2.2. Gels de silice ……..45
II.5.2.3. Les polymères ……..…45
II.5.2.4. Adsorbants organiques ……46
II.5.2.5. Adsorbants minéraux ……..46
II.6. Conclusion ……..…..46

Chapitre III. Les réseaux de neurones

III.1. Introduction ……47
III.2. Historique ……...……47
III.3. Le neurone biologique ……...……48
III.3.1. Définition ……49
III.3.2. Anatomie de neurone ……...……49
a. Les dendrites ……49
b. Le corps cellulaire ……50
c. L'axone ……...……..50
III.4. Réseau de neurones artificiels ……...50
III.5. Le neurone formel ……..……51
III.5.1. Fonction d'activation ……..……..52
III.5.1.1. Fonction binaire a seuil ……...…..52
III.5.1.2. Fonction identité ……53
III.5.1.3. Fonction linéaire à seuil ……..……53
III.5.1.4. Fonction non linéaire ……...……..54
a. Fonction sigmoïde exponentielle ……54
b. Fonction sigmoïde tangentielle ……..……..54
III.5.1.5. Fonction gaussienne ……..55
III.5.1.6. Sortie du neurone ……..……..55
III.6. Classification des réseaux de neurones ……..……56
III.6.1. Description architecturale ……...….56
III.6.1.1. Les réseaux non bouclés ……..……..……57
III.6.1.2. Les réseaux bouclés ……...…57
III.6.1.3. Réseaux à architecture auto-organisée ……..58
III.6.2. Structure d'interconnexion ……58
a. Réseau multicouche (au singulier) ……...……58
b. Réseau à connexions locales ……...……58
c. Réseau à connexions récurrentes ……..……59

d. Réseau à connexion complète ……..……59
III.6.3. Apprentissage……60
III.6.3.1. Apprentissage supervisé ……...……60
III.6.3.2. Apprentissages non supervisé ……...……61
III.7. Procédure d'apprentissage ……..……..60
III.8. Réseaux de neurones monocouches (perceptron) ……..……62
III.9. Réseaux de neurones multicouches ……..62
III.9.1. Introduction ……..62
III.9.2. Algorithme de rétropropagation du gradient ……...……63
a. Architecture du réseau ……..……63
b. Le principe ……...…63
III.9.3. Variantes de l'algorithme de rétropropagation ……...……..63
III.10. Critère d'arrêt pour l'apprentissage ……..…..64
III.11. Prétraitement des données ……...…..64
III.12. Conclusion ……...….65
Chapitre IV. Modélisation neuronal de l'adsorption compétitive des polluants organiques (ABE)
IV.1. Introduction ……..……66
IV.2. Méthodologie de travail ……..……66
IV.2.1. Préparation de la Base des données ……...……..67
IV.3. Modélisation par RNA ……69
IV.3.1. Choix des entrées et des sorties ……..……69
IV.3.2. Normalisation des données ……70
IV.3.3. Dé-normalisation des données ……..……71
IV.3.4. Chois des paramètres de RNA ……..……71
IV.3.5. Interprétation des résultats ……...……72
IV.4. La formule de RNA optimisé ……...…76
IV.5. Interface graphique ……77
IV.6.Conclusion ……...……78
Conclusion générale ……..……..79
Références bibliographiques ……80
Annexe …….

Liste des abréviations

Lecture	Signification
°A	Angström
ABE	Acetone Butanol Ethanol
ADN	Acide DésoxyboNucléique
BET	Brunauer, Emmett, Teller
CAS	Classification Alcoolique de Substance
CIRC	Centre International de Recherche sur la Cancer
CL	Concentration Létale
DL	Dose Létale
EQM	Erreur Quadratique Moyenne
FFNN	Feed Forward Neuronal Network
HAP	hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
IUPAC	Union International de Chimie Pure et Appliquée
MES	Matières en Suspension
MSE	Mean Squar Error
PCB	Les PolyChloroBiphényles
PDM	Pore Diffusion Model
PMC	Perceptron MultiCouche
RBF	Radial Basis Function
RNA	Réseau de Neurone artificiel
vol	Volume
WC	Water Closet

Nomenclature

Lecture	Désignation	Unité
C_0	La concentration initiale	(mg/l)
K_{int}	La constante de la diffusion intra particule	(mg $g^{-1}min^{1/2}$)
Q_m	La capacité de rétention mono moléculaire	(mg/g)
Q_t	La capacité adsorbée au temps t	(mg/g)
k_1	La constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre	(g mol^{-1} min^{-1})
k_2	La constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo-second ordre	(g $mol^{-1}min^{-1}$)
$k_{s,i}$	Constants de Sips	(mg/l)
q_e	La quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant	mg g^{-1}
q_t	La quantité adsorbée à l'instant *t*	(mg/g)
1/n	Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant/ constants de Sips	(-/ mg/l))
A	Constante de l'isotherme de Temkin	(l/g)
B	Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.	**(-)**
B	Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption	(J/mol)
b_i, b_j	paramètres de modèle de Langmuir généralisé	(-)
Bt	Fonction de la chaleur d'adsorption	(-)
C	La concentration au temps t	(mg/l)
Ce	Concentration à l'équilibre	(mg/l)
K	Constantes de l'isotherme de Freundlich généralisé	(-)
K_f	Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide	(-)
N	Le nombre total de composants dans le système	(-)
n	Constantes de l'isotherme de Freundlich généralisé	(-)
p	pression	(Pa)
Q	L'énergie d'adsorption	(-)
Q_a	Chaleur différentielle d'adsorption	(kcal/mol)
Qe	Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant	(mg/g)
q_{e1}	Quantité adsorbée de premier polluant organique	(mg/g)
q_{e2}	Quantité adsorbée de deuxième polluant organique	(mg/g)
q_{e3}	Quantité adsorbée de troisième polluant organique	(mg/g)
Q_{max}	Capacité maximale d'adsorption théorique	(mg/g)
q_{si}	La capacité d'adsorption de saturation	(g d'adsorbat/ g

		d’adsorbant)
R	Constant des gaz parfaits	(J/mol °K)
t	Temps d'adsorption/ Le temps de contact	(Sec)/ (min)
T	Température	(°K ou °C)
t_0	L'ordre	(Sec)
V_p	Volume spécifique des pores	(ml/g)
x/m	Quantité adsorbée à l’équilibre	(mg/g)
x_i	Les paramètres d’entrés en matlab	(-)
x_{in}	Les paramètres d’entrés en matlab normalisé	(-)
ΔV	Variation du volume	(m^3)
C'	Constante	(-)

Figure	Titre de la figure	Page
Chapitre II		
Figure II.1	Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption	**28**
Figure II.2	Schéma de l'adsorption physique	**29**
Figure II.3	Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption	**31**
Figure II.4	Etapes du mécanisme d'adsorption	**31**
Figure II.5	Diffusion poreuse et superficielle	**32**
Figure II.6	Les différents types d'isothermes d'adsorption	**37**
Figure II.7	Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant	**43**
Figure II.8	Les différentes formes du charbon actif	**45**
Chapitre III		
Figure III.1	Le neurone biologique	**49**
Figure III.2	Neurone formel	**51**
Figure III.3	Fonction binaire à seuil	**53**
Figure III.4	Fonction identité	**53**
Figure III.5	Fonction linéaire à seuil	**54**
Figure III.6	Fonction sigmoïde exponentielle	**54**
Figure III.7	Fonction sigmoïde tangentielle	**55**
Figure III.8	Fonction gaussienne	**55**
Figure III.9	Les déférentes possibilités de classification des réseaux de neurones	**56**
Figure III.10	Réseau de neurones à couches	**56**
Figure III.11	Exemple de réseau de neurones non bouclé	**57**
Figure III.12	Exemple de réseau de neurones bouclé	**57**
Figure III.13	Réseau multicouche	**58**
Figure III.14	Réseau à connexions locales	**59**
Figure III.15	Réseau à connexions récurrentes	**59**
Figure III.16	Réseau à connexion complète	**59**
Figure III.17	Illustration de l'apprentissage supervise	**61**
Figure III.18	Illustration de l'apprentissage non supervisé	**61**
Figure III.19	Réseaux multicouches PMC	**62**
Chapitre IV		

Figure IV.1	Méthodologie de calcule par réseaux de neurone	**66**
Figure IV.2	Adsorption compétitive de (ABE) sur résine KA-I	**67**
Figure IV.3	Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-4	**68**
Figure IV.4	Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-7	**68**
Figure IV.5	Adsorption compétitive de (ABE) sur Zéolite Y	**69**
Figure IV.6	Illustration du partage de la phase d'apprentissage, test et de validation	**70**
Figure IV.7	Division de la base des données	**70**
Figure IV.8	Réseau de neurones artificiels de type feedforward	**72**
Figure IV.9	Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 1 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 1 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation)	**73**
Figure IV.10	Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 2 expérimentale pour les phases: **a**(total), **b** (test) et **c** (validation)	**74**
Figure IV.11	Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 3 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 3 expérimentale pour les phases: **a** (total), **b** (test) et **c** (validation)	**75**
Figure IV.12	L'interface graphique	**78**

Numéro	Titre du tableau	Page
Chapitre I		
Tableau I.1	Propriétés physicochimique de l'acétone.	**10**
Tableau I.2	Propriétés physicochimique de butanol.	**13**
Tableau I.3	Propriétés physicochimique de l'éthanol.	**18**
Tableau I.4	Résumé des technologies actuelles de dépollution des eaux souterraines.	**25**
Chapitre II		
Tableau II.1	Distinction entre l'adsorption physique et chimique.	**29**
Tableau II.2	Les modèles d'adsorption monocomposante.	**40**
Tableau II.3	Les modèles d'adsorption multi-composants.	**41**
Tableau II.4	Répartition des pores d'un adsorbant.	**43**
Tableau II.5	Principales caractéristiques des adsorbants.	**44**
Chapitre IV		
Tableau IV.1	Points de la base de données.	**67**
Tableau IV.2	Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant.	**71**
Tableau IV.3	Les déférents coefficients et les erreurs obtenus par RNA.	**76**
Tableau IV.4	Les poids et les biais de la couche cachée d'entrée.	**77**
Tableau IV.5	Les poids et les biais de la couche de sortie.	**77**

Introduction générale

Introduction générale

قال الله تعالى :« وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ» سورة الأنبياء الآية 30.

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare. L'épuisement des ressources en eau et la pollution hydrique par les rejets industriels et l'activité agroindustrielle constituent une réelle menace pour l'environnement et la survie sur terre. De ce fait, la protection de l'environnement constitue ainsi un enjeu économiques et politique majeur incitant les autorités à trouver de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement des eaux afin de garantir la quantité et la qualité d'eau nécessaire aux besoins domestiques et industriels. La présence des polluants organiques dans les eaux augmente ce qui conduit à un déséquilibre écologique.

Un des moyens conventionnel de traitement d'eau est le traitement physico-chimique tel que l'adsorption qui constitue aujourd'hui l'une des meilleures technologies les plus efficace, faible coût, sélective et simple pour la séparation des contaminants présents dans l'eau.

Dans notre travail on a proposé la technique de réseau de neurone artificiel (RNA) qu'a été formé à partir l'intelligence biologique, pour modéliser le système d'adsorption multi-composant tertiaire (acétone, butanol et éthanol).

De sorte que le réseau artificiel donne des modèles mathématiques qui expriment la quantité adsorbée en fonction des paramètres opératoires sans refaire l'expérience.

De plus, ce réseau neuronal artificiel traite plusieurs systèmes complexes, raccourcit le temps, économique, multiple dans les domaines d'application.

Ce mémoire est regroupé en quatre chapitres:

- Le premier chapitre, présente une étude théorique sur la pollution, les polluants organiques et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement.
- Le deuxième chapitre, nous parlerons en général sur la technique de séparation l'adsorption monocomposante et multicomposant et les modèles les plus utilisés.
- Le troisième chapitre, nous parlerons brièvement sur le réseau de neurones artificiel, les étapes de l'utilisation d'un réseau neuronale.
- Le quatrième chapitre, nous attaquons le but de ce travail qui est la modélisation de l'adsorption multicomposant des polluants organiques (acétone, butanol et éthanol) par les réseaux de neurone artificiel.

Enfin une conclusion générale qui rassemble les résultats obtenus dans cette étude.

Chapitre I
Généralité sur la pollution

I.1. Introduction

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (ou) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels, (Eckenfelder, 1982).

La pollution par les polluants organiques est principalement perçue au travers de leur présence dans les eaux et dans les denrées alimentaires. Ceci se traduit par l'établissement de normes concernant les teneurs maximales de résidus dans les aliments destinés à l'alimentation ou de normes de potabilité des eaux. Pour les sols, il existe uniquement des valeurs guides pour la gestion des sites contaminés. Cette contrainte normative en bout de chaîne oblige à prendre en compte le problème de la pollution dans l'intégralité du parcours du polluant incriminé, des sources aux cibles, en passant par les voies de transfert. La plupart des polluants arrivent au sol ou leur comportement va définir leur dispersion vers d'autres compartiments de l'environnement. L'origine et la nature de la source de pollution conditionnent la nature et la concentration du polluant, et quantité du polluant arrivant à une cible donnée dépendra des phénomènes de transport impliqués dans la dispersion du polluant.

Le sol occupe donc une position centrale dans la régulation des pollutions avec un double rôle d'épuration et de stockage des polluants. Il va pouvoir participer à leur élimination, ou diminuer ou retarder leurs impacts sur les différentes cibles, (Barriuso et al, 1996).

I.2. Définition

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature, (Péan, 1965).

I.3.Types de pollution

I.3.1.La pollution naturelle

La teneur en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, … etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures..., peuvent aussi être à l'origine de pollutions, (Miquel, 2001).

I.3.2.La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel, (Gérard, 1999).

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que:

- Des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...);
- Des hydrocarbures (industries pétrolières, transports);
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie);
- Des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...);
- Des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques);
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries agroalimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, (Colas, 1977).

I.4. Les sources de la pollution

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux, (Boumesrane, 2015).

I.4.1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les ¾ des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un

prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun, (Boumesrane, 2015).

I.4.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, … etc.

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles…) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l , (Boumesrane, 2015).

I.4.3 Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation, massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés, (Boumesrane, 2015).

I.4.5. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique CO_2 qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule H_2CO_3. On comprend ainsi qu'une concentration de CO_2 dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes, (Boumesrane, 2015).

I.4.6. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives, (Boumesrane, 2015).

I.5. Classification de la pollution

La pollution est définie par le nouveau petit Robert comme étant la «dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. La pollution de l'eau connait différentes origines: naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entrainent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine, etc.), les eaux vannes (WC), ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, commerces, …etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, les hydrocarbures...etc.

La pollution de l'eau est devenue une préoccupation importante. Il ne s'agit pas seulement de réagir face à des pollutions accidentelles telles que celle du Rhin en 1986 ou après un incendie dans un entrepôt de produits phytosanitaires (au sud de Bale) 30 tonnes de produits toxiques se sont déversées dans ce fleuve provoquant un anéantissement de la vie aquatique sur plus de 250 km. Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface: stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroitre et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets. Sont tout particulièrement vises les effluents issus des activités industrielles, (Ayral, 2009).

Alors Les pollutions peuvent être classées de différentes manières, par exemple

- Par la nature de l'agent polluant (pollution biologique, physique ou chimique) ;
- Par la nature du milieu contaminé (pollution atmosphérique, continentale, aquatique) ;
- Selon sa durée et/ou son intensité (pollution aiguë ou chronique), …etc, (Samuel, 2012).

I.6. Les principaux types des polluants

Il est possible de distinguer deux types des polluants:

I.6.1. Polluants inorganiques

Les polluants inorganiques sont un ensemble d'éléments ou de composés dont l'accumulation est responsable d'une pollution du sol, (Chassin et al, 1996). Ils sont généralement non biodégradables, accumulatifs et toxiques quand ils sont présents en grande quantité, (Boucheseiche et al, 2002).

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion, (Zurich, 2001).

Les micropolluants minéraux métalliques et non métalliques les plus rencontrés sont le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium, le zinc, l'arsenic, le molybdène, le cobalt, le bore et le thallium, (Merian, 1991). Ils sont présents naturellement à des concentrations généralement basses dans les sols. Ils proviennent en grande partie de l'altération de la roche mère du sous-sol, (Jeannot et al, 2000).

Les activités anthropiques peuvent conduire à une augmentation de ces concentrations naturelles. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement est liée à leur utilisation comme matières premières pour de nombreux produits industriels ou comme catalyseurs chimiques, (Crosinier, 1999). On les trouve également dans des produits tels que les pesticides ou les engrais qui sont distribués sur une large surface. Ils sont aussi apportés sous forme de déchets urbains ou industriels, solides, liquides ou gazeux, (Malayri, 1995).

I.6.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérigènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, colorants, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, … etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune.

Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le

milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous (SO_{4-2}), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris, (Emilian, 2004).

I.7. Paramètres de pollution des eaux

I.7.1. Les matières colorantes

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées en outre, les produits de dégradation de certains colorants sont toxiques, (Tamez, 2009).

I.7.2. Les sels minéraux

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante, (Emilian, 2004).

I.7.3. Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les $2/3$ des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ $1/3$ de phosphore . L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/l et de 0.1 à 0.5 mg/l pour les nitrates et nitrites, respectivement, (Amel, 2012).

I.7.4. Les matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la

photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent, (Amel, 2012).

I.7.5. Les micro-organismes

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux, (Amel, 2012).

I.8. Les différents types de polluant organique

I.8.1. Les polychlorobiphényles (PCB)

Ce sont des composés chlorés très stables. Ils étaient utilisés dans les transformateurs électriques comme isolants. Ils entraient également dans la composition de vernis, encres, peintures, solvants… etc. Leur combustion peut générer des dioxines et des furanes, substances cancérigènes et mutagènes, (Malayr, 1995).

I.8.2. Solvants chlorés

Ils forment une famille de composés, ayant des propriétés voisines .A part le chlorure de méthyle qui est, à la température ambiante, gazeux, les autres sont liquides, ce sont des produits, qui dissolvent rapidement et qui sont récupérables par distillation, (Malayr, 1995).

I.8.3. Dérivés du benzène

Cette famille de composés regroupe des molécules très diverses utilisée presque exclusivement dans l'industrie comme solvant d'extraction (en particulier dans l'industrie des parfums) et intermédiaires de fabrication.

Quelque exemple de dérivés des benzènes: toluènes, xylènes, chlorobenzènes, nitrobenzènes, (Malayr, 1995).

I.8.4. Les pesticides

Destinés à lutter contre les parasites des plantes l'agriculture est le principale utilisateur de pesticide est un produit destiné à éliminer les végétaux ou animaux indésirables pour protéger les cultures. Le terme pesticide regroupe les fongicides, insecticides et herbicides. Autre nom donnée aux pesticides: produit phytosanitaire, (Malayr, 1995).

I.8.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ce sont des composes issus de la combustion incomplète des produites pétrolières: activités urbaines, industrielles et de transports .leur origine est donc généralement diffuse dans les eaux de ruissellement, les concentrations moyennes en HAP sont de 0.2 à 1.5 µg/l

dans les zones urbaines et peuvent atteindre 7 µg/l aux abords des routes et des autoroutes. Ce sont des composés peu solubles dans l'eau, ils s'adsorbent sur les matières en suspension et les sédiments et de ce fait se concentrent beaucoup dans le milieu naturel. Ils se bio accumulent dans les graisses. Notamment des poissons et des mollusques .nombre d'entre eux sont reconnus cancérigènes. Les hydrocarbures, peu biodégradables, s'accumulent et enrobent les plantes, les berges, stoppant leurs échanges vitaux et interdisant le développement de la faune et la flore .lorsqu'ils forment un film de surfaces, ils s'opposent à l'oxygénation naturelle de l'eau, (Malayr, 1995).

Les principaux polluants que sont étudié dans modélisation: Acétone, Butanol et Ethanol.

A. Acétone

L'acétone est un liquide très inflammable (point d'éclair: - 18 °C en coupelle fermée), dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. Les solutions aqueuses peuvent aussi s'enflammer aisément (point d'éclair d'une solution à 10 %: environ 27 °C). Les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres, la mousse spécial « anti-alcool ». En général, l'eau n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou pour refroidir les récipients exposés au feu et disperser les vapeurs, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.1. Propriétés physiques

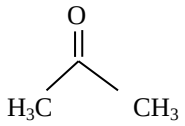
L'acétone est un liquide incolore, très volatil, d'odeur suave et pénétrante détectable à environ 13 ppm. Elle est totalement miscible avec l'eau et avec un grand nombre de solvants organiques, notamment l'éthanol, l'oxyde de diéthyle et les esters. D'autre part, c'est un excellent solvant d'un grand nombre de produits organiques et minéraux, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.2. Propriétés chimiques

L'acétone est stable dans les conditions usuelles. Elle peut réagir vivement avec les agents oxydants puissants comme l'acide chromique, l'acide nitrique chaud, le permanganate de potassium (en milieu alcalin), les mélanges sulfonitriques, les peroxydes, notamment le peroxyde d'hydrogène, … etc. La réaction du t-butoxyde de potassium avec une petite quantité d'acétone a donné lieu à une inflammation du solvant. L'acétone peut aussi réagir violemment avec certains hydrocarbures halogénés (trichlorométhane, tribromométhane, ...etc) en présence d'une base forte (par exemple, hydroxyde de sodium ou de potassium).

L'acétone n'est pas corrosive pour les métaux, mais attaque certaines matières plastiques, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

Tableau I.1. Propriétés physicochimique de l'acétone, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

Nom de la substance	**Détails**	
Acétone	Formule brute	C_3H_6O
	Formule semi-développée	
	N° CAS	67-64-1
	Etat physique	Liquide
	Masse molaire	58,08
	Point de fusion	- 94,6 °C
	Point d'ébullition	56,1 °C
	Densité	0,783
	Densité gaz / vapeur	2,0
	Pression de vapeur	24,7 kPa à 20 °C 54,6 kPa à 40 °C 112,0 kPa à 60 °C 226,6 kPa à 80 °C
	Indice d'évaporation	1,9 (oxyde de diéthyle = 1)
	Point d'éclair	- 18 °C (coupelle fermée) - 9,4 °C (coupelle ouverte)
	Température d'auto inflammation	538 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 2,15% Limite supérieure : 13%

A.3. Les effets de l'acétone

Bien absorbée par voie respiratoire et dans une moindre mesure par la peau, l'acétone est éliminée inchangée par les poumons ou dans les urines après métabolisme.

A.3.1. Sur l'homme

L'exposition à de fortes concentrations d'acétone provoque des effets dépresseurs du système nerveux central et une irritation des muqueuses. L'exposition cutanée répétée peut induire une dermatite de contact. L'intoxication aiguë a surtout été décrite après inhalation de ce solvant. Les symptômes sont essentiellement locaux (irritation des yeux et des voies aériennes), neurologiques (céphalées, asthénie, vertige, coma dans certains cas convulsif) et digestifs (nausée, vomissement). Au cours des intoxications les plus sévères, une légère

atteinte hépatique et rénale serait possible. Ces accidents surviennent généralement avec des concentrations élevées de plus de 10 000 ppm.

Par ingestion et contact cutané étendu, une symptomatologie identique apparaît, parfois avec un intervalle libre de plusieurs heures; il est souvent noté une irritation digestive importante (hématémèse) mais pas de complications caustiques. Une irritation des voies respiratoires et des yeux existe dès 500 ppm pour la plupart des sujets.

En application cutanée unique, on peut observer un érythème et un légeroedème. La projection oculaire se traduit par une sensation de brûlure rapidement atténuée par le lavage; dans un cas, une atteinte permanente de la cornée est cependant signalée.

Au cours d'expositions répétées, en dehors des phénomènes d'irritation oculaire et respiratoire, il est parfois noté des signes neurologiques subjectifs (asthénie, vertige…etc). Au niveau cutané, une dermatose d'irritation est possible. L'acétone potentialise les effets toxiques de l'éthanol et des hydrocarbures chlorés, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.1.1. Toxicité aigüe

L'acétone provoque une dépression du système nerveux uniquement en cas de fortes expositions (voie orale ou respiratoire). L'irritation de la peau et des muqueuses est faible.
L'acétone s'est révélée peu nocive lors des essais de toxicité aigüe. Dans presque toutes les espèces étudiées, les DL50 par voie orale sont supérieures à 5 000 mg/kg ; la pénétration par voie cutanée est faible puisque la DL50 chez le lapin est supérieure à 20 g/kg. La CL50 n'a pas été déterminée. La concentration létale la plus basse est comprise entre 20 000 et 120 000 ppm selon les espèces et le temps d'exposition. Aux fortes concentrations, les animaux présentent des signes d'irritation des muqueuses oculaires et respiratoires ainsi qu'une dépression du système nerveux central et, dans certains cas, une atteinte rénale (protéinurie, nécrose tubulaire) ou hépatique plus modérée.

Des souris et des rats exposés durant des temps variables à des concentrations de 12 600 à 50 600 ppm ont présenté une réduction de leurs performances antérieures traduisant une atteinte du système nerveux central, le retour à l'état antérieur ne se fait que progressivement en 10 à 20 heures. La concentration de 50 600 ppm est létale après 2 heures. L'acétone est un irritant faible pour la peau du lapin et provoque sur les yeux de cet animal une irritation conjonctivale et cornéenne réversible. La concentration qui provoque une diminution de 50 % de la fréquence respiratoire est de 77 000 ppm, ce qui classe cette substance parmi les faibles irritants respiratoires, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.1.2. Toxicité chronique

Par voie conventionnelle, l'administration répétée d'acétone réduit la croissance pondérale. Les inhalations répétées induisent une diminution des performances neuro-motrices des animaux. Une étude ancienne montre que l'ingestion pendant 4 mois d'une dose quotidienne de 1,8 ml/kg ne provoque chez le rat qu'un ralentissement de la croissance sans mortalité. L'injection intraveineuse de 2 à 7 ml d'acétone pendant 5 à 10 semaines à des lapins provoque une atteinte hépatique (dégénérescence graisseuse) et une altération modérée du tissu rénal. Beaucoup plus intéressantes sont les études comporte mentales sur différentes espèces: l'inhalation 4 heures/ jour, 5 jours/semaine, pendant 2 semaines de 3000 ppm ne provoque aucun trouble notable chez le rat ; à partir de 6000 ppm, on note une inhibition du système nerveux central, jugée sur des réflexes comportementaux ; à 12 000 et 16 000 ppm, il existe en plus une ataxie. Toute fois une tolérance apparaît rapidement et les animaux ont presque tous un comportement normal en fin d'expérience ; leur croissance n'est pas modifiée. Des babouins soumis à une concentration de 500 ppm voient également leurs performances modifiées au cours des premières expositions.

Des applications cutanées ou des injections sous-cutanées répétées ont provoqué des cataractes chez le cobaye au cours de plusieurs études alors que le lapin ne présente aucune anomalie dans les mêmes conditions, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.1.3. Effets génotoxiques

L'acétone n'est pas mutagène au cours d'un test d'Ames, d'une étude d'échange chromatides et d'un essai de réparation du ADN, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.1.4. Effets cancérogènes

L'application cutanée répétée de 0,1 ml, trois fois par semaine pendant un an sur des souris, n'a pas provoqué de tumeur, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.2. Effets sur la reproduction

Les tests ne permettent pas d'évaluer les effets de l'acétone sur la fertilité ou le développement. Par injection dans le jaune d'œufs de poulets, avant incubation, une dose de 39 mg se révèle embryolétale sur 50 % des embryons testés. Cette quantité assez élevée ainsi que la dose de 78 mg ne provoquent aucun effet tératogène. Une seconde étude effectuée sur des cultures d'embryons de hamsters conclue dans le même sens, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

A.3.3. Chez l'animal

Hautement volatile, l'acétone est absorbée à 75 % environ par voie pulmonaire; l'importance de la pénétration cutanée n'est pas évaluée avec précision mais existe

néanmoins. L'acétone est transformée en 1,2-propanediol qui est ensuite incorporé au métabolisme du glucose ou en méthylglyoxal qui se transforme en glucose. Elle induit le système des oxydases mixtes des microsomes hépatiques. L'élimination se fait par voie pulmonaire pour 40 à 70 % sous forme inchangée et 30 % dans les urines sous forme inchangée ou métabolisée (acides acéto-acétique et R-hydroxybutyrique). Une dose d'acétone est éliminée en 16 heures environ, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B. Butanol

Le butan-1-ol est un liquide inflammable (point d'éclair compris entre 26 et 37 °C en coupelle fermée) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air. D'autre part les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le produit. En cas d'incendie, les agents d'extinction préconisés sont le dioxyde de carbone, les poudres et les mousses spéciales résistantes aux alcools. En général, l'eau en jet direct n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. On pourra toutefois l'utiliser sous forme pulvérisée pour éteindre un feu peu important ou refroidir les fûts exposés ou ayant été exposés au feu. Les intervenants qualifiés seront équipés d'appareils de protection respiratoire autonomes isolants et de combinaisons de protection, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.1. Propriétés physiques

Le butan-1-ol est un liquide incolore, légèrement sirupeux, d'odeur alcoolique un peu piquante, désagréable à forte concentration. Son seuil olfactif se situe, selon les expérimentateurs, entre 0,8 et 15 ppm. Il est soluble dans l'eau (74 à 80 g/l à 20 °C) ; il forme avec l'eau un azéotrope (à 42,4 % d'eau) dont le point d'ébullition est de 92,6 °C à la pression atmosphérique. Il est mis cible à la plupart des solvants organiques usuels : alcools, cétones, esters...etc. C'est un bon solvant des graisses, des huiles et des résines, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.2. Propriétés chimiques

Dans les conditions normales d'emploi, le butan-1-ol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, de déshydrogénation, de déshydratation, d'estérification... etc), (www.inrs.fr/fichetox, 2018)

Tableau I.2. Propriétés physicochimique de butanol, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

Nom de la substance	**Détails**	
Butanol	Formule brute	$C_4H_{10}O$
	Synonymes	Alcool butylique, n-Butanol
	N° CAS	71-36-3
	Formule semi-développée	CH 3 -CH 2 -CH 2 -CH 2 OH

	Etat Physique	Liquide
	Masse molaire	74,1
	Point de fusion	- 90 à - 89 °C
	Point d'ébullition	116 à 118°C
	Densité	0,80 à 0,81
	Densité gaz / vapeur	2,6
	Pression de vapeur	0,6 kPa à 20 °C 4,5 kPa à 50 °C
	Indice d'évaporation	0,46
	Point d'éclair	26 à 37°C (en coupelle fermée)
	Température d'auto-inflammation	340 à 380 °C
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	Limite inférieure : 1,4% limite supérieure : 11,3%
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	0,78 à 0,90

B.3. Les effets de butanol

Le butan-1-ol est bien absorbé par le tractus gastro-intestinal, la peau et les poumons, largement distribué dans l'organisme, et éliminé, après transformation, dans l'urine et l'air expiré, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.1. Chez l'homme

Les effets tant aigus que chroniques sont en relation avec les propriétés irritantes du butan-1-ol sur la peau et les muqueuses en particulier oculaires. En dehors d'une légère réduction du nombre d'érythrocytes, aucune anomalie biologique n'est rapportée chez les sujets exposés professionnellement.

L'absorption par l'épiderme, mesurée in vitro, est de 0,048 mg/cm /h ; celle de la peau fine de la cuisse est de 2,3 mg/cm/h. Une étude, au cours de laquelle des volontaires ont été exposés 2 heures à une concentration de 100 ou de 200 ppm, a montré que, par rapport à la quantité inhalée, la rétention pulmonaire est voisine de 48 % ou de 40 % selon que les sujets sont au repos ou exercent un effort physique. Ces chiffres sont indépendants de la concentration et de la durée d'exposition. Les concentrations massiques correspondantes du produit dans le sang artériel sont faibles: 0,3 à 0,5 mg/kg de poids corporel au repos, 1 mg/kg de poids corporel en cas de travail intense.

Chez l'homme, exposé par inhalation, les taux retrouvés dans les tissus sont faibles, la concentration la plus élevée se situant dans le foie, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.1.1. Toxicité aigüe

L'exposition aux vapeurs de butan-1-ol induit une irritation du nez, de la gorge et des yeux qui, d'après des études sur volontaires, est notée à partir de 24 ppm, devient dés agréable et peut s'accompagner de céphalées au-dessus de 50 ppm. Au-delà de 100 ppm, les céphalées s'aggravent et l'on peut observer des sensations de malaise, des vertiges et de la somnolence. Des vertiges sévères de type vestibulaire ont été rapportés, comme avec l'iso butanol, sans que les concentrations responsables vraisemblablement élevées aient pu être précisées, (Seitz, 1972).

Après l'ingestion d'une dose non précisée de butan-1-ol chez un homme de 47 ans, celui-ci a présenté des céphalées, vomissements et douleurs abdominales puis une hypotonie musculaire et un coma avec hypotension, troubles respiratoires, acidose et hypokaliémie. Ces effets ont totalement régressé 30 heures après le début de la réanimation symptomatique (BUNC, 2006). Localement, le butan-1-ol liquide est modérément irritant pour la peau. Sa projection accidentelle sur l'œil peut entraîner une kératite sévère, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.1.2. Toxicité chronique

Une étude épidémiologique a été réalisée sur 10 ans auprès de travailleurs exposés à des vapeurs de butan-1-ol. Pendant la première partie de l'étude où la concentration atmosphérique était égale ou supérieure à 200 ppm, la surveillance biologique mise en place (hématologique, hépatique et rénale) n'a pas permis de déceler d'anomalies liées à l'exposition au produit, en dehors d'une légère diminution du nombre des érythrocytes. Mais un certain nombre de sujets ont présenté un œdème cornéen et conjonctival qui se traduisait par une sensation de brûlure, une vision trouble, un larmoiement et une photo phobie. Ces signes s'exagéraient en fin de semaine et régressaient à l'arrêt de l'exposition. Au cours de la seconde partie de l'étude où la concentration atmosphérique avait été diminuée à 100 ppm, aucun effet systémique n'a été observé, les plaintes concernant l'irritation oculaire ou l'odeur désagréable étaient rares. Une kératite spécifique qui se caractérise par la présence de vacuoles dans l'épithélium cornéen a pu être attribuée au butan-1-ol. Elle peut être indolore mais, dans les cas les plus sévères, s'accompagne de douleur et de larmoiement. Elle disparaît en quelques jours quand l'exposition cesse. Chez des sujets jeunes (20 à 39 ans), l'hypoacousie provoquée par l'exposition à des bruits industriels de 90 à 100 dB a été significativement renforcée par une exposition simultanée au butan-1-ol. Les 11 sujets examinés avaient été exposés à une concentration atmosphérique de 80 ppm pendant 3 à 11 ans. Ce résultat ainsi que les signes

cliniques et biologiques associés n'ont pas été confirmés et sont remis en question. (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.1.3. Effets génotoxiques

Le butan-1-ol n'est pas génotoxique dans les tests pratiqués in vitro ou in vivo. In vitro, il n'induit pas d'effet mutagène ou de réparation de l'ADN dans les bactéries (S. typhimurium) ni d'effet clastogène dans les cellules de mammifère en culture (micro noyaux dans les cellules V79 de hamster syrien, échanges entre chromatides sœurs dans les cellules ovariennes de hamster chinois). In vivo, il ne déclenche pas la formation de micronoyau dans la moelle osseuse de la souris exposée par voie orale (500 - 2000 mg/kg) ni d'effet clastogène (aberrations chromosomiques ou échanges entre chromatides sœurs) chez le poussin exposé dans l'œuf à 1215 pg, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.1.4. Effets cancérogènes

Il n'y a aucune donnée disponible sur l'effet cancérogène du butan-1-ol.

B.3.2. Effets sur la reproduction

Le butan-1-ol n'influence pas la fertilité de l'animal ; il n'est légèrement fœtotoxique qu'en présence d'une forte toxicité maternelle, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

B.3.3. Chez l'animal

Chez le rat ou le lapin, le produit peut être décelé dans le sang 15 minutes après l'ingestion d'une dose de 2 g/kg environ, sa concentration y est maximale après 1 à 2 heures et s'annule après 6 à 10 heures. Chez le chien, exposé à du n-[1- C] butanol par voie cutanée, l'absorption mesurée est de 8,7 µg/cm /min (0,522 mg/cm /h). Il a été montré, chez le cobaye, qu'une plus grande quantité de butan-1-ol est absorbée, et accumulée dans le sang, lors d'une exposition cutanée continue (240 min) par rapport à une exposition intermittente (8 fois 1 min, 30 min d'intervalle). Par inhalation, chez le rat et le chien, l'absorption est de 55 % de la concentration inhalée; le taux sanguin de butan-1-ol atteint un plateau dans la première heure, la concentration sanguine baisse très rapidement dès l'arrêt de l'exposition. (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C. Ethanol

L'éthanol est un liquide très inflammable (point d'éclair en coupelle fermée = 13 °C) dont les vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air dans les limites de 3,3 à 19 % en volume.

Les solutions aqueuses d'éthanol sont également inflammables: le point d'éclair d'une solution à 70 % est de 21 °C, celui d'une solution à 10 % est de 49 °C. Les oxydants puissants peuvent réagir vivement avec le produit. Les agents d'extinction préconisés sont les mousses

spéciales pour liquides polaires, le dioxyde de carbone, les poudres chimiques. En général, l'eau en jet direct n'est pas recommandée car elle peut favoriser la propagation de l'incendie. Elle pourra toutefois être utilisée pulvérisée ou sous forme de brouillard en grande quantité pour éteindre un feu important ou refroidir les fûts exposés ou ayant été exposés au feu. Les intervenants, qualifiés, seront équipés d'appareils de protection respiratoire isolants autonomes et de combinaisons de protection, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.1. Propriétés physiques

L'éthanol est un liquide mobile, incolore, volatil, d'odeur plutôt agréable, décelable dès 84 ppm. L'éthanol est miscible à l'eau, le mélange se faisant avec dégagement de chaleur et contraction du liquide : 1 vol d'éthanol + 1 vol d'eau donnent 1,92 vol de mélange. Par contre il y a expansion du liquide lorsque l'éthanol est mélangé à de l'essence. L'éthanol est également miscible à la plupart des solvants usuels. C'est un bon solvant des graisses et il dissout de nombreuses matières plastiques. Le titre d'un mélange eau/éthanol est le rapport entre le volume d'alcool absolu contenu dans ce mélange et le volume de celui-ci à 15 °C; il est exprimé en % en volume.

L'éthanol peut être commercialisé sous forme anhydre (éthanol à 100 % en volume appelé aussi alcool absolu) ou à différentes concentrations dans l'eau, principalement à 95 % et, pour des usages antiseptiques, à 70 %. Pour les usages autres qu'alimentaires, des dénaturants sont ajoutés. L'éthanol dénaturé, que l'on trouve également dans le commerce sous le nom d'alcool à brûler, est de l'éthanol dans lequel on a dissous divers produits pour le rendre impropre à la consommation. En France, l'alcool dénaturé selon le procédé général, doit contenir 3,5 % de méthylène-régie (mélange complexe qui donne un goût et une odeur désagréables, obtenu par carbonisation du bois et contenant environ 65 % de méthanol, des cétones et des impuretés pyrogénées) et 1 % de 2-propanol. Des procédés spéciaux de dénaturation peuvent être autorisés pour des usages particuliers, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.2. Propriétés chimiques

Dans les conditions normales, l'éthanol est un produit stable. Il possède les propriétés générales des alcools primaires (réactions d'oxydation, déshydrogénation, déshydratation et estérification). Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants: acide nitrique, acide perchlorique, perchlorates, peroxydes, permanganates, trioxyde de chrome (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

Tableau I.3. Propriétés physicochimique de l'éthanol, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

Nom de la substance	**Détails**	
Ethanol	Formule brute	C_2H_6O
	Synonymes	Alcool éthylique
	Formule semi-développée	H $_3$C -CH 2- OH
	N° CAS	64-17-5
	Etat physique	Liquide
	Masse molaire	46,07
	Point de fusion	-114°C
	Point d'ébullition	78 à 78,5 °C
	Densité	0,789
	Densité gaz / vapeur	1,59
	Pression de vapeur	5,9 kPa à 20 °C 10 kPa à 30 °C 29,3 kPa à 50 °C
	Indice d'évaporation	8,3 (oxyde de diéthyle = 1), 2,4 (acétate de n-butyle = 1)
	Point d'éclair	13 °C (éthanol pur) ; 17 °C (éthanol à 95 % vol.) ; 21 °C (éthanol à 70 % vol.) ; 49 °C (éthanol à 10 % vol.) ; 62 °C (éthanol à 5 % vol.) (coupelle fermée)
	Température d'auto-inflammation	423 - 425 °C ; 363 °C (selon les sources)
	Limites d'explosivité ou d'inflammabilité (en volume % dans l'air)	limite inférieure : 3,3 % limite supérieure : 19 %
	Coefficient de partage n-octanol / eau (log Pow)	-0,31

C.3. Les effets de l'éthanol

L'éthanol est rapidement absorbé par voie orale et respiratoire et peu par contact cutané. Il est distribué dans tous les tissus et fluides de l'organisme, notamment le cerveau et le foie, et est principalement éliminé par une métabolisation oxydative dans le foie produisant transitoirement de l'aldéhyde puis de l'acide acétique, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.1. Toxicité sur l'homme

L'exposition à de fortes concentrations d'éthanol provoque des effets dépresseurs du système nerveux central, associés à une forte irritation des yeux et des voies aériennes supérieures qui est rapidement intolérable. Les projections dans l'œil se traduisent par une conjonctivite réversible. En cas d'exposition répétée, il est possible de noter des irritations des yeux et des voies aériennes associées à des troubles neurologiques légers. Il n'est pas démontré que l'exposition chronique par inhalation puisse provoquer les mêmes troubles organiques que l'ingestion de boissons alcoolisées. Le CIRC a classé en 2007 « l'éthanol dans les boissons alcoolisées » dans le groupe 1 des agents cancérogènes pour l'homme. D'importantes anomalie sont observées dans le domaine de la reproduction chez des nouveau-nés de femmes ayant absorbé de l'éthanol au cours de leur grossesse par ingestion. On ne dispose d'aucune donnée clinique correspondant à des inhalations de vapeurs. Contrairement à l'ingestion, l'inhalation ne conduit pas à d'augmentation significative de la concentration d'éthanol dans le sang. Certains des effets constatés surviennent pour des doses faibles et il convient d'y prêter attention en cas d'exposition importante possible, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.1.1. Toxicité aigüe

Les manifestations observées en cas d'intoxication aigüe par ingestion sont bien connues:

Elles sont essentiellement neuropsychiques (excitation intellectuelle et psychique, puis ivresse caractérisée avec incoordination motrice de type cérébelleux, puis coma plus ou moins profond avec menace du pronostic vital par paralysie des centres respiratoires) et ont pu être reliées de façon assez précise au taux d'alcoolémie. Des altérations neuropsychiques sont observables pour des concentrations d'éthanol dans le sang de 0,2 g/l : diminution du temps de réaction, de la coordination motrice et trouble du jugement. Il est peu probable qu'une telle concentration sanguine puisse provenir de la seule exposition professionnelle par inhalation. Il convient toutefois de signaler que l'alcool industriel présente des dangers particuliers dus notamment aux additifs de dénaturation, et surtout à sa concentration, les produits à plus de 70 % d'éthanol risquant d'entraîner des lésions gastriques sérieuses. En cas d'inhalation de vapeurs d'éthanol, les risques d'intoxication graves sont faibles car les effets anesthésiques se situent à un niveau de concentration où l'irritation provoquée est intolérable. Les essais réalisés sur volontaires ont permis de préciser les niveaux d'action suivants:

- 1380 ppm: après 30 minutes d'exposition, céphalée suivie d'un léger engourdissement;

- 3340 ppm pendant 100 minutes: sensation de chaud et froid, irritation nasale, céphalée, engourdissement;
- 5000 ppm : irritation immédiate des yeux et des voies aériennes supérieures (toux) disparaissant en 5 à 10 minutes ; odeur presque intolérable initialement mais acclimatation rapide ; très vite, céphalée, tension intraoculaire, sensation de chaleur; après 1 heure, engourdis sèment marqué;
- 9000 ppm : en plus des symptômes ci-dessus, fatigue et somnolence après 30 minutes;
- 20 000 ppm: larmoiement permanent, toux irrépressible, suffocation; cette concentration n'est tolérable que pour de très courtes périodes.

Tous ces effets sont transitoires et disparaissent très vite après la fin de l'exposition. En cas d'expositions répétées ou chez les sujets ingérant régulièrement de l'éthanol, un certain degré de tolérance apparaît: pour une même concentration atmosphérique, les symptômes sont moins sévères et le temps nécessaire pour les faire apparaître est plus long. La projection de liquide pur dans l'œil provoque immédiatement une douleur cuisante, un larmoiement, des lésions de l'épithélium cornéen et une hyperémie de la conjonctive; la sensation de corps étranger peut durer 1 jour ou 2 mais, en général, la cicatrisation est spontanée, rapide et complète, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.1.2. Toxicité chronique

Les effets chroniques de l'éthylisme par ingestion avec ses retentissements neuropsychiques (polynévrite, atrophie cérébelleuse, troubles de la mémoire), digestifs (stéatose et cirrhose hépatiques, gastrite chronique, pancréatite), cardio-vasculaires (myocardiopathie, hypertension artérielle) et hématologiques sont rappelés ici pour mémoire. En milieu industriel, cet éthylisme chronique doit retenir l'attention, d'une part, en raison des risques d'accidents liés aux troubles de vigilance et, d'autre part, en raison d'interactions possibles avec les effets toxiques d'autres produits chimiques (notamment synergie avec les effets hépatotoxiques des solvants chlorés, interaction avec les amides, oximes, thiurames et carbonates inhibiteurs d'aldéhyde-déshydrogénase) .

Dans le cas d'inhalations répétées de vapeurs d'éthanol, des irritations des yeux et des voies aériennes supérieures, des céphalées, de la fatigue, une diminution des capacités de concentration et de vigilance ont été rapportées. Mais, en dépit de rares observations anciennes non confirmées, il n'est pas établi que cette inhalation chronique puisse avoir - notamment au niveau du foie et du myocarde - des répercussions semblables à celles d'ingestions excessives répétées. Toutefois, une étude, portant sur 1282 travailleurs de l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques et comportant un suivi de 15 ans, a conclu à

une association significative, chez les sujets de plus de 50 ans, entre exposition à l'éthanol et mortalité par car diopathiehischémique; chez ces sujets, manipulant une vingtaine de solvants, on a également trouvé un effet de l'exposition au disulfure de carbone et au phénol. Il semble actuellement qu'une consommation excessive d'alcool soit un facteur favorisant de l'athérosclérose et de ses conséquences, alors qu'une consommation faible aurait un pouvoir protecteur. Localement la répétition d'un contact cutané peut entraîner un érythème et un œdème particulièrement s'il existe une occlusion gênant l'évaporation du produit, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.1.3. Effets génotoxiques

Les données suggèrent que l'éthanol provoque des lésions de l'ADN dans les cellules somatiques et germinales. Sans activité sur Salmonella typhimurium, l'éthanol produit, sans activation métabolique, des mutations ponctuelles sur Escherichia coli, sur Saccharomyces cerivisiae et sur Aspergillus nidulans. In vitro, il entraîne une augmentation de la fréquence des échanges de chromatides soeurs dans des cultures de cellules ovariennes de hamster ou de lymphocytes humains. In vivo, une augmentation des échanges de chromatides soeurs est également retrouvée chez les rats et souris exposés par voie orale à des doses massives d'éthanol (> 7 g/kg/j) pendant plusieurs semaines. Il détermine également des mutations létales dominantes chez le rat et la souris mâle par voie orale dès 1240 mg/kg/j pendant 3 jours, et la formation de micronoyaux dans les érythrocytes de la moelle osseuse chez la souris à partir de 620 mg/kg par injection intra-péritonéale. Les essais d'aberrations chromosomiques sont négatifs, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.1.4. Effets cancérogènes

Selon l'évaluation du CIRC en 2007, il existe des preuves suffisantes de la cancérogénicité de l'éthanol chez l'animal. Il n'y a pas de donnée concernant les risques cancérogènes liés à l'inhalation répétée d'éthanol. De nombreuses études ont été menées en utilisant des doses massives d'éthanol dans l'eau de boisson. Ces études souvent anciennes et de qualité médiocre montrent des résultats divergents. Plus récemment, chez le rat, aucun effet cancérogène n'a été identifié à 676 et 2 028 mg/kg/j alors que l'éthanol a provoqué l'augmentation de l'incidence des tumeurs mammaires, des carcinomes de la cavité orale, carcinomes du pré-estomac chez le mâle et la femelle, et d'autres sites chez le mâle à 6 760 mg/kg/j. Enfin, une augmentation dose-dépendante de l'incidence des tumeurs hépatiques a été observée chez la souris. Aucune étude adéquate n'a été réalisée par inhalation, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.2. Effets sur la reproduction

À forte dose, l'éthanol affecte les fonctions reproductrices mâles et femelles et induit une diminution de la viabilité, des malformations et des retards de croissance dans la descendance. Des effets comportementaux sont observés chez la descendance à plus faible dose. De très nombreuses expérimentations ont été consacrées à l'étude des effets de l'éthanol sur la reproduction. Elles ont porté sur un grand nombre d'espèces (souris, rats, hamsters, cobayes, lapins, chats, chiens, porcs et singes) et ont utilisé différentes voies d'administration (orale, respiratoire, intraveineuse, intra-péritonéale, intra-testiculaire et intra-utérine).

Il ressort de façon concordante de toutes ces études que l'éthanol peut exercer des effets sur la fertilité des mâles (action sur la spermatogenèse) et des femelles (perturbation du cycle ovarien, mortalité post-implantation), sur le développement embryonnaire et fœtal et sur les nouveau-nés: défauts de viabilité, retards de croissance, anomalies de développement, troubles du comportement (activité locomotrice, apprentissage...etc).Ces effets sont généralement mis en évidence à fortes doses ; ainsi ces résultats s'observent:

- par voie orale, par administration d'éthanol à des doses quotidiennes de 4 g/kg ou plus
- par inhalation, par exposition quotidienne de 7 heures à 20 000 ppm.

Toutefois, une étude plus récente a montré une altération de la mémoire et de l'apprentissage chez des rats juvéni les exposés in utero et par le lait maternel de femelles exposées à 1000 mg/kg/j, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

C.3.3. Chez l'animal

La toxicocinétique et le métabolisme ont été bien étudiés chez l'homme. L'éthanol est facilement absorbé par ingestion et par inhalation ; on considère en général que l'absorption percutanée est très faible (environ 1 %). Après une ingestion unique, l'alcoolémie est maximale après 1 heure si l'alcool a été ingéré sans nourriture, après 2 heures autrement; la vitesse d'absorption varie aussi en fonction des individus, de la vitesse d'ingestion et de la concentration de la solution ingérée : elle est maximale pour les concentrations comprises entre 10 et 30 %. Chez des volontaires inhalant des concentrations de 5 800 à 10 000 ppm, le taux de rétention pulmonaire a été trouvé égal à 62 %, indépendamment de la concentration et de la vitesse de ventilation. Chez des volontaires exposés à 25, 100 et 1 000 ppm, l'absorption est de 70 à 80 %.

L'éthanol absorbé diffuse rapidement et presque uniformément dans tout l'organisme en raison de sa grande solubilité dans l'eau. La distribution est très rapide dans les organes fortement vascularisés comme le cerveau, les poumons, le foie ; et la concentration est maximale dans le liquide céphalo-rachidien et l'urine où elle atteint 1,3 fois la concentration

plasmatique, elle-même légèrement supérieure (1,1 fois) à la concentration moyenne dans les organes. L'éthanol traverse librement le placenta et des concentrations similaires sont retrouvées dans le sang maternel et fœtal. Signalons que chez le rat et le cobaye, l'éthanol s'accumule dans le liquide amniotique qui peut servir de réservoir. La métabolisation de l'éthanol comporte essentiellement une oxydation complète en dioxyde de carbone et eau qui se déroule en 3 étapes.

La première qui mène à l'aldéhyde acétique se fait en majeure partie (80 - 90 %) dans le foie sous l'action de l'alcool-déshydrogénase. Les systèmes du cytochrome P450 (inductible) et de la catalase-peroxydase interviennent également à ce stade. L'efficacité de ce dernier est limitée par la lenteur de formation du peroxyde d'hydrogène. La deuxième étape, menant à l'acide acétique, est sous la dépendance de l'aldéhyde-déshydrogénase présente dans le foie (90 %) et dans le rein (10 %). L'activité aldéhydedéshydrogénase du foie étant supérieure à son activité alcool-déshydrogénase, il n'y a généralement pas, dans les conditions normales, d'accumulation d'aldéhyde acétique. Cependant, en raison du polymorphisme génétique de l'aldéhyde-déshydrogénase, certains groupes ethniques peuvent dégrader plus lentement l'aldéhyde acétique. Une accumulation peut également se produire en présence d'un inhibiteur spécifique de l'aldéhyde-déshydrogénase (disulfirame par exemple). L'acide acétique formé est libéré dans le sang et la troisième étape à lieu principalement dans les tissus périphériques où il est oxydé en dioxyde de carbone et eau.

Au total, la vitesse de métabolisation varie largement selon les individus ; une valeur moyenne déterminée par des essais sur volontaires se situe vers 100 mg/kg par heure. Des individus exposés régulièrement peuvent avoir une vitesse de métabolisation plus importante par induction enzymatique. La clairance plasmatique serait voisine de 220 mg/l par heure. Pour un sujet inhalant des vapeurs d'éthanol tout en accomplissant un travail de force (vitesse de ventilation = 30 l/min), l'équilibre vitesse d'absorption = vitesse de métabolisation assurant la stabilité de l'alcoolémie serait atteint pour une concentration de 3 500 ppm ; après 6 heures d'exposition à 8 500 ppm, l'alcoolémie maximale retrouvée chez de tels sujets est de 470 mg/l. En dehors de ce processus de détoxication oxydante, une faible partie de l'éthanol absorbé (2 à 5 %) est éliminée sous forme inchangée dans l'air expiré et dans l'urine. Il peut également être excrété dans le lait maternel à une concentration comparable à celle du sang maternel, (www.inrs.fr/fichetox, 2018).

I.9. Procédés de dégradation des polluants organiques

I.9.1. Les traitements thermiques

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procède thermique le plus employé industriellement est l'incinération. Ces procèdes génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limites au traitement d'effluents fortement concentres en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises, (Ayral, 2009).

I.9.2. Procédés physiques

Il s'agit principalement des techniques qui permettent le transfert du polluant d'un milieu à un autre qui peut être en général soit un adsorbant, une membrane,…etc. Ainsi le polluant est concentré puis amené à être incinéré ou bien mis en décharge. De ce fait ce procédé nécessite un post-traitement ce qui augmente le coût de dépollution. On note parmi les techniques de ce procédé la technique de filtration membranaires notamment la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse, l'adsorption (charbon actif, alumine activé, résine KA-I, zéolite …), la coagulation/floculation …etc, (Trifi, 2012)

I.9.3. Procédés biologiques

Les procédés par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des Polluants. On note l'utilisation des bactéries, les champignons, (Nowak, 2011). La phytoremediation, Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des Fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entrainerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter, (Trifi, 2012).

I.9.4. Procédés chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe Ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydante comme l'O_3, H_2O_2, O_2, OH…etc. Ces espèces chimiques sont capable de dégrader jusqu'au stade de la

minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques. Divers procédés ont été alors utilisées pour le Traitement des polluants organiques tel que l'ozonation, UV/O_3, UV/H_2O_2 l'électro-fenton, les procédés plasma, (Trifi, 2012).

I.9.5. Les procédés hybrides

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un Traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitue d'un mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients, (Ayral, 2009).

Tableau I.4. Résumé des technologies actuelles de dépollution des eaux souterraines (Miguet, 2015).

Technologies actuelles de depollution des eaux souterraines		
Méthodes non destructives	**Méthodes destructives**	
	Incinération thermique et dégradation naturelle	Procédés d'oxydation (ou de réduction)
Sparging Extraction multiphasique Confinement Barrière perméable réactive Stripping Adsorption Incinération thermique Biodégradation naturelle et controlee		Ozonation Oxydation photocatalytique Oxydation Fenton Oxydation électrochimique Réduction de métal de valences zéro

I.10. Conclusion

L'eau est une ressource fragile. Dans l'Union Européenne, on estime qu'actuellement 20% de toutes les eaux superficielles sont gravement menacées par la pollution. Les activités agricoles et industrielles, grandes consommatrices d'eau, sont souvent pointées du doigt du fait de la toxicité des substances utilisées, de leur concentration élevée et de la complexité des mélanges à traiter qui en résulte. Mais certains polluants présents dans nos rejets domestiques se révèlent aussi inquiétants, notamment ceux dus à notre consommation de médicaments.

Pour protéger notre ressource en eau, les normes de rejet adoptées ne concernent pas seulement des facteurs globaux (pH, matières en suspension, demande chimique en oxygène, …etc.), mais visent certains polluants ou groupes de polluants particuliers.

Nous nous pencherons sur les différentes techniques de traitement de l'eau mises en œuvre actuellement, leurs performances et leurs limites. Comme mentionne plus haut le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique pour le traitement d'eaux urbaines mais aussi de la nature des produits organiques polluants pour les eaux industrielles. Parmi les méthodes du traitement des eaux, l'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

Chapitre II Généralité sur l’adsorption

II.1. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C.Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption, N. Barka, (Chelmouh et Mebrek, 2016).

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques, (Chawki, 2014).

II.2. Adsorption statique mono-composants

II.2.1. Définition de l'adsorption

Plusieurs définitions ont été données, les plus usuels parmi celles-ci sont:

- ✓ L'adsorption est un phénomène d'interface, pouvant se manifester entre un solide et un gaz ou un solide et un liquide, (Edeline, 1992).
- ✓ L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de la concentration à l'interface de deux phases non miscibles (liquide ou gazeuse/ solide) due à la fixation des molécules (ou atomes) de la phase liquide ou gazeuse sur une surface solide, (Robe, 1989).
- ✓ L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant, (Manole Creangã, 2007).
- ✓ L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus, (Babakhouya, 2010).

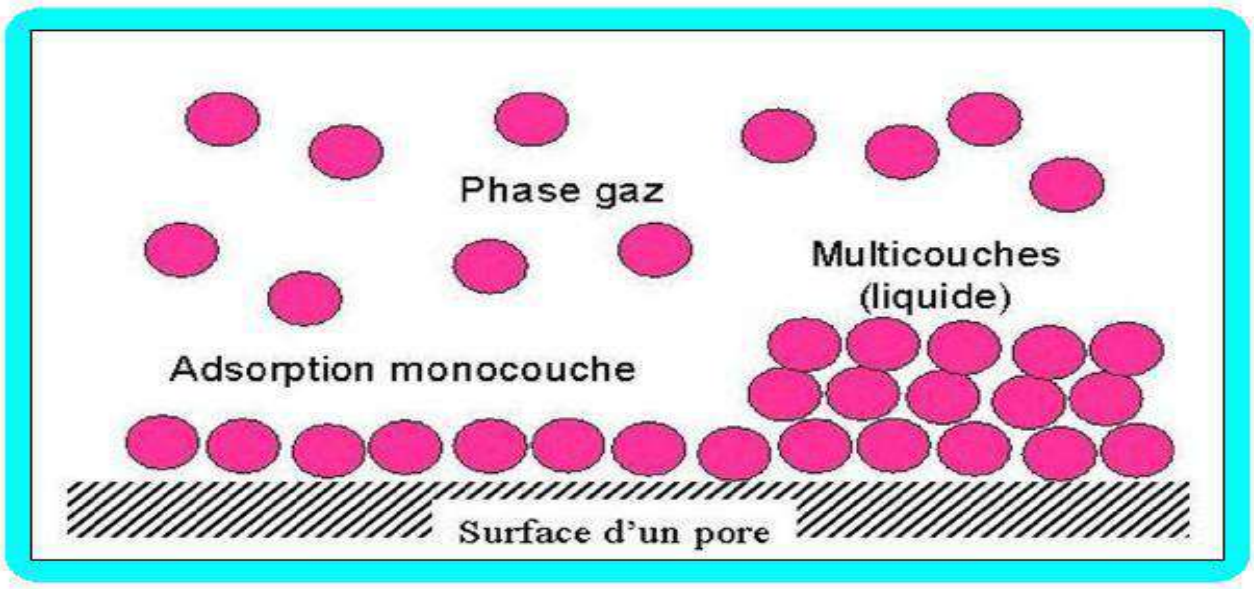


Figure II.1. Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption (Boulkrah, 2008).

II.2.2. Types d'adsorption

II.2.2.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide, (Calvet, 1980).

II.2.2.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température, (Meroufel, 2015).

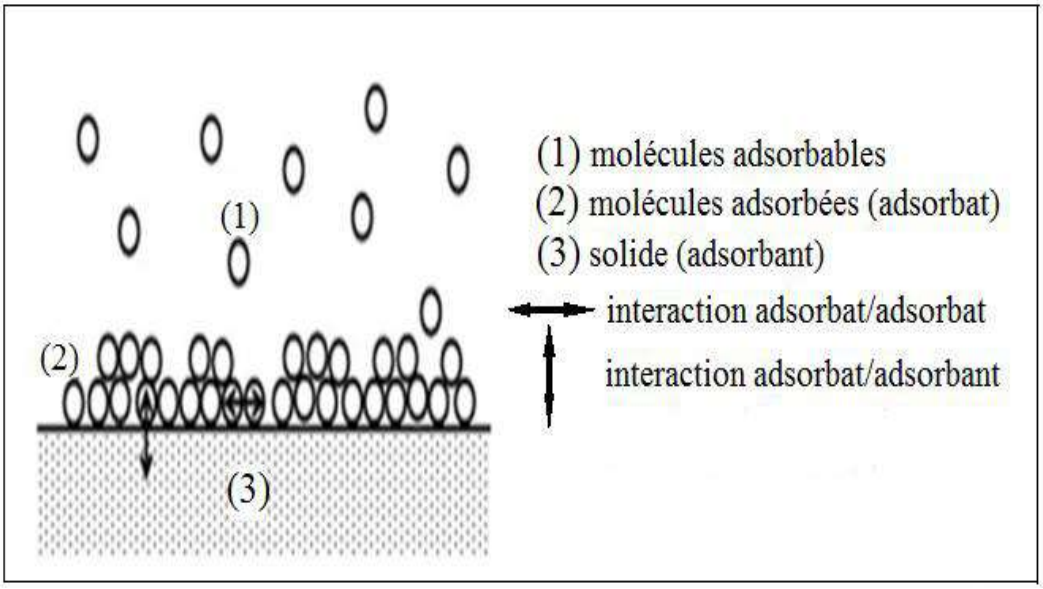


Figure II.2. Schéma de l'adsorption physique, (Auras et al, 2004).

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique, (Douadi et Medakene, 2017).

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Température de processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Type de liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Cinétique	Rapide	Lente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formées	Formation de multicouches	Formation de monocouche

II.2.3. Temps d'adsorption

Lorsqu'une molécule de gaz approche la surface d'un solide sans la présence d'une force d'attraction entre la molécule et le solide, le temps d'arrêt de cette molécule à la surface du solide est de l'ordre du temps de vibration de cette molécule ou environ 10^{-13} sec. Cette molécule garde son énergie originale. Lorsqu'une force d'attraction est présente, le temps d'arrêt de la molécule de gaz sur la surface du solide est donné par l'équation de Frenkel:

$$t = t_0 . e^{\frac{Q}{RT}} \qquad \text{(II.1)}$$

Où t_0 est de l'ordre 10^{-12} à 10^{-19} sec et Q est l'énergie d'adsorption.

II.2.4. Chaleur d'adsorption

L'adsorption de molécules de gaz se traduisant par leur immobilisation (elles sont restreintes dans leurs mouvements); elle s'accompagne d'une diminution d'entropie (loi de Hess). Comme l'adsorption implique aussi une diminution d'énergie libre, on peut conclure, à partir de la relation thermodynamique, (Delmon et al, 2015).

$$\Delta G = \Delta H - T.\Delta S \qquad \text{(II.2)}$$

Que la chaleur d'adsorption sera elle-même négative. Ainsi, on peut dire que tous les processus d'adsorption sont exothermiques. Les processus d'adsorption étant des processus à l'équilibre, ils obéissent à une équation du type Clausius-Clapeyron, (Delmon et al, 2015).

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Chaleur\ d'adsorption}{(V_{gaz} - V_{adsorbat}).T} \qquad \text{(II.3)}$$

Si Q_a est définie comme étant la chaleur différentielle d'adsorption, l'équation précédente devient :

$$\frac{dp}{dT} = \frac{-Q_a}{(V_{gaz} - V_{adsorbat}).T} = \frac{-Q_a}{(T.\Delta V)} \qquad \text{(II.4)}$$

Comme à l'équilibre, le volume du gaz en phase gazeuse est beaucoup plus grand que le volume de gaz adsorbé, l'équation se réduit à, (Delmon et al, 2015):

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{Q_a}{T.V_{gaz}} \qquad \text{(II.5)}$$

Dans le cas où on a un gaz parfait, le volume d'une mole du gaz est donné par, (Delmon et al, 2015):

$$V_{gaz} = \frac{R.T}{P} \qquad \text{(II.6)}$$

Cette relation permet de modifier la précédente équation :

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2} \qquad \text{(II.7)}$$

Ou encore :

$$\frac{dlnP}{dT} = -\frac{Q_a}{RT^2} \qquad \text{(II.8)}$$

L'intégration de cette équation permet de trouver, (Delmon et al, 2015):

$$LogP = \frac{Q_a}{2.3RT} + C \qquad \text{(II.9)}$$

Ou encore :

$$LnP = \frac{Q_a}{RT} + C' \qquad \text{(II.10)}$$

La quantité Q_a peut donc être déterminée à partir d'une droite représentant la variation de $log\ p$ en fonction de $1/T$ (figure II.3). La chaleur d'adsorption Q_a qui peut être déterminée à partir de la dernière équation, est ce qu'on appelle la chaleur différentielle d'adsorption. Elle représente la quantité de chaleur par mole associée à un petit changement de recouvrement de la surface du solide quand le gaz s'y adsorbe, (Delmon et al, 2015), la figure (II.3) représente la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption.

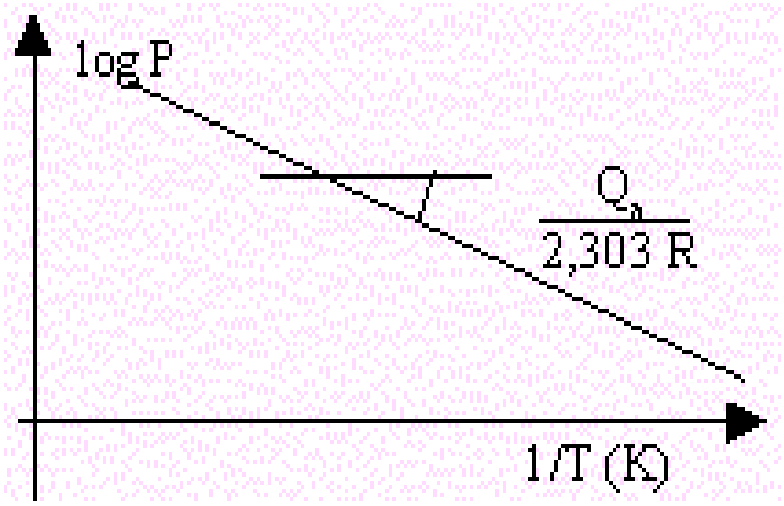


Figure II.3. Détermination de la chaleur différentielle d'adsorption, (Delmon et al, 2015).

II.2.5. Mécanisme d'adsorption

A chaque fois qu'un gaz ou un liquide est en contact avec un solide ; celui-ci est retenu par les atomes superficiels du solide et ce concentre à sa surface. Ce processus se déroule en cinq étapes:

Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein du solide est donné par (la figure II.4).

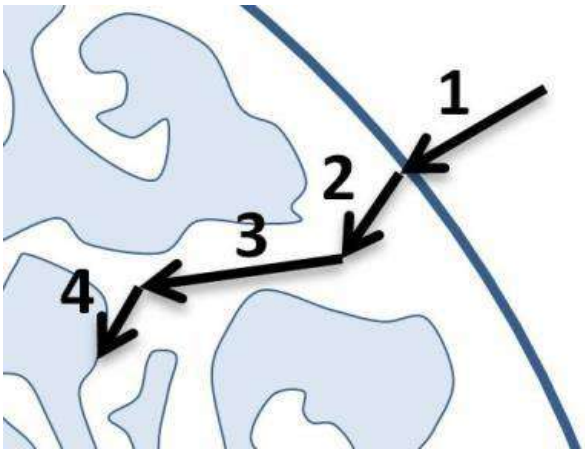


Figure II.4. Etapes du mécanisme d'adsorption, (Bourneuf, 2015).

1. Transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à la particule par **diffusion ou convection**.

2. Transfert du soluté au travers du film liquide vers la surface externe de l'adsorbant : c'est l'étape de **transfert externe**.

3. Transfert interne: diffusion du soluté sous l'effet d'un gradient de concentration (figure II.5):

- Soit à l'état libre, dans le liquide et à l'intérieur des pores: **diffusion poreuse**
- Soit à l'état lié, d'un site d'adsorption à un site adjacent: **diffusion superficielle**

4. Adsorption proprement dite, c'est la fixation du soluté sur les sites adsorbants.

5. Libération de chaleur.

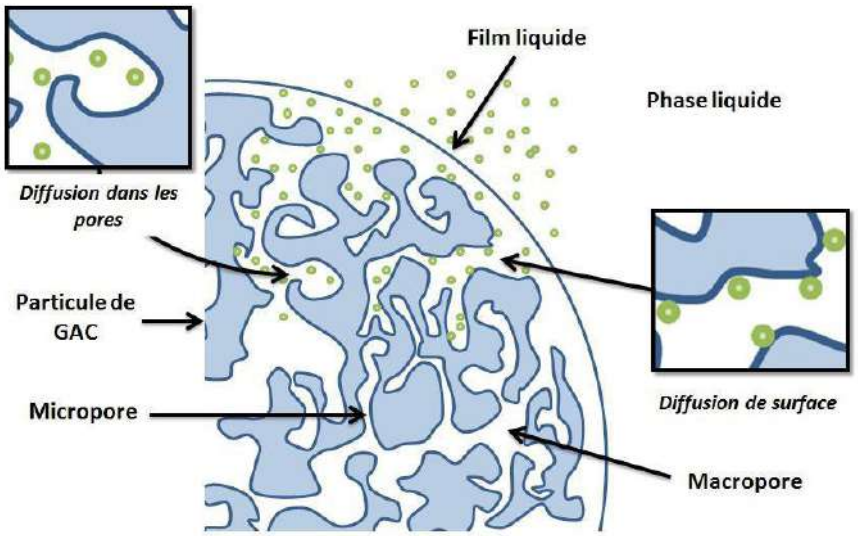


Figure II.5. Diffusion poreuse et superficielle, (Bourneuf, 2015).

Une de ces étapes offre toujours une résistance beaucoup plus importante que les autres et constitue ainsi l'étape limitante du processus d'adsorption. Si la turbulence est suffisamment forte, la première étape n'est pas limitante. Par ailleurs, l'adsorption elle-même est une phase quasi instantanée et ne limite donc pas la cinétique globale de fixation. Les étapes contrôlant la vitesse globale d'adsorption sont, par conséquent, celles de transferts externe et interne (diffusion superficielle). Plusieurs relations existent pour modéliser ces phénomènes, (Bourneuf, 2015).

II.2.6. Modélisation de la cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instar des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modalisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétique d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Trois cas peuvent se présenter:

- ✓ Le matériau solide adsorbant est non poreux et il aura adsorption rapide sur les surfaces qui sont directement accessibles.
- ✓ Le matériau adsorbant est poreux et les surfaces adsorbants ne sont pas toutes également accessibles. La vitesse d'adsorption dépend de l'adsorption proprement dite et de la vitesse de diffusion dans les espaces poreux.
- ✓ Le matériau poreux est complexe avec présence de pores de tailles différentes (micro-méso-macropores), la vitesse d'adsorption dépendra de plusieurs phénomènes dont la diffusion dans les micropores et la convection dispersion dans les méso et macropores.

Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a basés sur, (Calvet, 2003):

II.2.6.1. Modèles bases sur la composition des milieux

II.2.6.1.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à instant t est proportionnelle à la déférence entre la quantité adsorbée à l'équilibre, $q_e$et la quantité $q_t$adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible, (Calvet, 2003).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergreen, (Allen, 1989). La loi de vitesse s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(II.11)}$$

Avec :

q_e: La quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

t: Le temps de contact (min).

k_1: La constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (g mol^{-1} min^{-1}).

L'intégration de l'équation donne :

$$Log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_1}{2.303}t \qquad \text{(II.12)}$$

II.2.6.1.2.Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant, (Trombetta et al, 1998). Ce modèle du pseudo seconde ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible, (Calvet, 2003).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(II.13)}$$

L'intégration de l'équation (II.13) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(II.14)}$$

Avec:

k_2: La constante de vitesse d'adsorption pour le modèle pseudo-second ordre (g $mol^{-1}min^{-1}$).

q_e: La quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g^{-1}).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_e) et la constante du pseudo seconde ordre taux k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{q_t}$ en fonction de *T*.

II.2.6.2. Modèle basé sur la diffusion moléculaire

II.2.6.2.1. Modèle de la diffusion intra particule

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris, (Yu et al, 2001) (pore diffusion model (PDM)), (Chakravorti, 1874). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de route elle se s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption il est représenté par l'équation suivant :

$$q_t = K_{int} t^{\frac{1}{2}} \qquad \text{(II.15)}$$

Où :

K_{int}: La constante de la diffusion intra particule en (mg $g^{-1}min^{1/2}$).

La constante K_{int}est déduite de la partie linéaire de l'équation représente ce modèle.

II.2.6.2.2. Modèle de la diffusion homogène de surface

La molécule s'adsorbe dès l'entrée du pore, l'extérieur du grain, seul endroit ou soit supposé régner un équilibre d'adsorption. Ensuite la molécule adsorbée (rampe) Le long de la surface du pore, selon une loi diffusion on rencontre donc successivement deux résistance : la première est un coefficient de transfert de masse dans le film liquide, et la seconde un coefficient de diffusion superficielle, (Crittenden et al, 1978, Sontheimer et al, 1988).

II.2.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

II.2.7.1. Facteurs liés à l'adsorbant

A. Structure de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants, (Boukhalfa, 2014).

B. Surface spécifique

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse. Elle est exprimée en (m^2/g).

L'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique d'adsorbant, (Babakhouya, 2010).

C. L'origine de l'adsorbant

Les charbons actifs de bonne qualité peuvent être fabriqués à partir de diverses matières premières (bois, noix de coco, lignite, résidus agro-alimentaires), (Babakhouya, 2010).

D. La distribution de la taille des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. L'activation chimique peut augmenter la distribution des pores ainsi que la surface spécifique de l'adsorbant en utilisant différents activant chimiques, (Babakhouya, 2010).

E. La distribution de la taille des grains

La distribution de la taille des particules est une caractéristique importante de l'adsorbant car la surface spécifique est d'autant plus élevée que le solide est divisé en particules plus petites, d'où la règle: «toujours appliquer la granulation minimale possible», (Babakhouya, 2010).

F. Surface chimique

L'existence de grande variété de groupements fonctionnels de surface fait que l'activité des charbons va dépendre essentiellement de leur origine et de type d'activation. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires, (Babakhouya, 2010).

II.2.7.2. Facteurs liés à l'adsorbat

A. Solubilité

D'après Lundelius: «moins d'une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée». Pour qu'une molécule soit adsorbée, il faut d'abord rompre le lien avec le solvant, (Babakhouya, 2010).

B. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité voisine, (Yahiaoui, 2012).

C. Dimension moléculaire

Selon Traube, l'adsorption à partir des solutions aqueuses croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues. Ceci est dû à la dimension des molécules et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne, (Babakhouya, 2010).

II.2.7.3. Facteurs liées aux conditions opératoires

A. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé aux basses températures, (Dubrisay, 1949).

B. pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre, (Babakhouya, 2010).

C. Cas des mélanges

Ils peuvent favoriser ou gêner l'adsorption. Ils constituent la matrice de la solution qui retient ou chasse l'adsorbat. C'est un des aspects les mois bien connus de la théorie de l'adsorption, (Babakhouya, 2010).

D. Effet de la vitesse d'agitation

La qualité de la dispersion du solide dans l'adsorption sur un réacteur discontinu est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influence la distribution de la solution aqueuse et peut également agir sur la formation d'un film externe de séparation, (Ibrir et Ouldkhaoua, 2017).

II.2.8. Isothermes d'adsorption

II.2.8.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes peuvent être classées en cinq types selon leur allure, et chaque isotherme nous renseigne sur la nature de l'adsorption. On admet généralement la classification suivante:

- **Isotherme de type I**

L'isotherme de type I s'explique par la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'adsorbant, et se caractérise par le remplissage de micropores à faible pression relatives. Ce type d'isotherme est souvent décrit par le modèle de Langmuir. Il peut y avoir de fortes interactions en jeu (des liaisons chimiques pures), (Adrar, 2016).

- **Isotherme de type II**

C'est la plus fréquemment rencontrée, quand l'adsorption se produit sur des poudres non poreuses ou ayant des macropores de diamètre supérieurs à 500A°, (Guesmia, 2015).

➢ **Isotherme de type III**

Cette isotherme est caractéristique des adsorptions ou la chaleur d'adsorption de l'adsorbat est inférieure à la chaleur de liquéfaction. Cette isotherme est relativement rare, 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 monomoléculaire, (Guesmia, 2015).

➢ **Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est presque complète, (Adrar, 2016).

➢ **Isotherme de type V**

Cette isotherme donne aussi lieu, comme l'isotherme de type IV, à une hystérésis. Elle est similaire à l'isotherme de type III, c'est-à-dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche se forme. Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solide poreux ayant des diamètres de pore de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV, (Adrar, 2016).

De présents cinq types d'isothermes selon la classification d'IUPAC dans la figure (II.6).

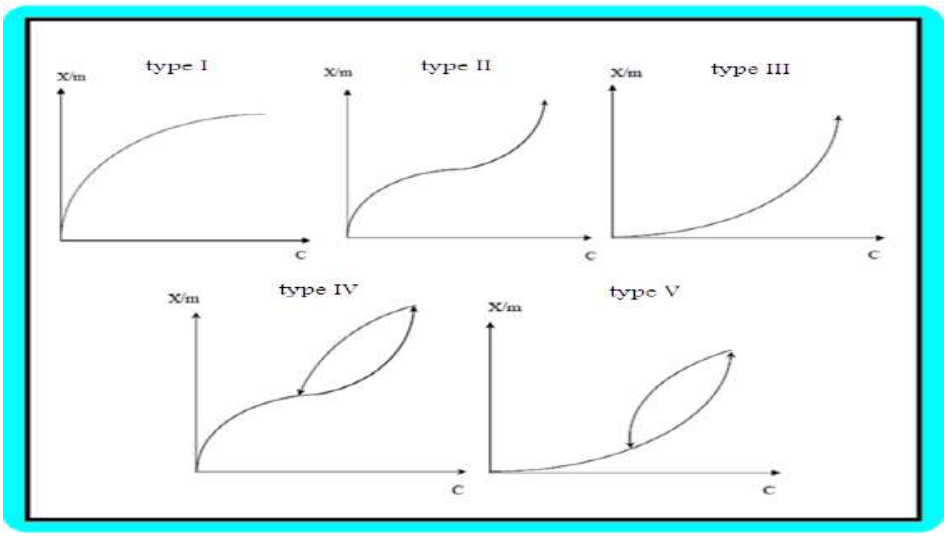


Figure II.6. Les différents types d'isothermes d'adsorption, (Daoud, 2007).

II.2.8.1.1. Adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis en contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des

différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimique sur ce phénomène d'adsorption, (Boulkrah, 2008).

II.2.8.1.2. Adsorption en mode dynamique

L'adsorption dynamique implique que la vitesse d'adsorption joue un rôle prépondérant dans l'établissement de l'équilibre d'adsorption, elle n'est d'aucune influence pratique sur l'adsorption statique, (Ibrir et Ouldkhaoua, 2017).

II.2.8.2. Modélisation de l'équilibre d'adsorption

Afin de décrire les caractéristiques d'un système adsorbant/adsorbat, plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés. Les plus utilisés sont les suivants:

II.2.8.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. L'équation empirique est représentée par la relation suivante:

$$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{Q_{max}.B.C_e}{1+B.C_e} \quad \text{(II.16)}$$

Avec:

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

B : Constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

x/m : Quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g).

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{B.Q_{max}} * \frac{1}{C_e} \quad \text{(II.17)}$$

En portant $\frac{1}{Q}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{BQ_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{max}}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_{max} et B, (Cheknane, 2017).

II.2.8.2.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles, (Guesmia, 2015). Le modèle de Freundlich se présente sous la forme:

$$Q_e = K_f.C_e^{1/n} \quad \text{(II.18)}$$

Où:

Q_e: Quantité adsorbée par gramme du solide (mg/g).

Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

K_f : Constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide.

1/n : Constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par le passage en échelle logarithmique:

$$\log(Q_e) = \log(K_f) + \frac{1}{n}.\log(C_e) \quad \text{(II.19)}$$

II.2.8.2.3. Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation, (Guesmia, 2015).L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante:

$$\frac{Q_t}{Q_m} = \frac{K.\frac{C}{C_0}}{\left(1-\frac{C}{C_0}\right).\left(1+(K-1)\frac{C}{C_0}\right)} \quad \text{(II.20)}$$

Où:

C: La concentration au temps t.

C_0 : La concentration initiale (mg/l).

Q_t : La capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

Q_m : La capacité de rétention mono moléculaire en (mg/g).

II.2.8.2.4. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev considèrent l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbat sur l'isotherme d'adsorption, et suggèrent que, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroit linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant selon cette formule, (Guesmia, 2015):

$$Q_e = B\ln(A.C_e) \quad \text{(II.21)}$$

Linéarisée sous la forme:

$$Q_e = B\ln A + B\ln C_e \quad \text{(II.22)}$$

Où :

$$B = \frac{RT}{bT}$$

B : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol).

A : Constante de l'isotherme de Temkin (l/g).

R : Constante des gaz parfaits (J/mol K).

T : Température (K).

Ce : Concentration à l'équilibre (mg/l).

bT : Fonction de la chaleur d'adsorption.

Tableau II.2. Les modèles d'adsorption mono-composante, (Quinones et al, 1996, Garciá Galdo et al, 2001).

Nom du modèle	**Equation**	**Description**
Brunauer- Emmet-Teller	$Q_e = \frac{Q_m . A . C_e}{(C_s - C_e).\left[1 + \frac{(A-1).C_e}{C_s}\right]}$	-Adsorption multicouches sur surface homogène (interaction adsorbant-adsorbat et entre les molécules adsorbées); -Admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation; - Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration Cs de saturation.
Freundlich	$Q_e = K_f . C_e^{\frac{1}{n}}$	-L'adsorption sur les surfaces irrégulières d'adsorbant. - Très valable pour les solutions diluées, mais il est incompatible avec la saturation, car x croît sans limite si C croît.
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{Q}{Q_{max}}}{K.(1 - \frac{Q}{Q_{max}})} . e^{-\frac{Z.E.Q}{R.T.Q_{max}}}$	-Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir.
Jovanovic	$Q = Q_{max}.(1 - e^{-K.C})$	-Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécanique entre les molécules adsorbées et désorbées.
Jovanovic-Freundlich	$Q = Q_{max}.(1 - e^{(-K.C)^Y})$	-Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle Jovanovic.

Langmuir	$Q_e = \frac{x}{m} = \frac{Q_m . B . C_e}{1 + B . C_e}$	-C'est un modèle conceptuel ; -L'existence de sites définis d'adsorption ; -Chacun de ses sites peut adsorber une seule molécule; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée par le charbon activé; -Chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution (Une énergie d'adsorption constante) ; -Activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents. (l'absence d'interaction entre molécules absorbées).
Langmuir-Freundlich	$Q = Q_{max} \cdot \frac{(K.C)^{\gamma}}{[1 + (K.C)^{\gamma}]}$	-Modelés empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène).
Radke-Prausnitz	$Q = Q_{max} \cdot \frac{K.C}{[1 + (K.C)^{\gamma}]}$	-Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif).
Toth	$Q = Q_{max} \cdot \frac{K.C}{[1 + (K.C)^{\gamma}]^{\frac{1}{\gamma}}}$	-Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène.

II.3. Adsorption statique multi-composants

II.3.1. Modèles d'adsorption en multi-constituants

Pour prédire les isothermes d'adsorption en multi-constituants, les mêmes approches que celles décrites dans les paragraphes précédents peuvent être utilisées. On trouve par exemple une équation de Langmuir dérivée de l'approche cinétique et une extension de la théorie du potentiel pour décrire l'adsorption de plusieurs composés, (Ibrir et Ouldkhaoua, 2017).

II.3.1.1. Modèle de Langmuir généralisé

Ce modèle s'écrit de la manière suivante:

$$n_i = n_{i,sat} \cdot \frac{b_i . p_i}{1 + \sum b_j . p_j} \qquad \text{(II.23)}$$

Cependant les hypothèses permettant d'aboutir à cette relation étant les mêmes que pour un constituant seul (pas d'interactions entre les molécules adsorbées,… etc.) il arrive souvent que les équilibres d'adsorption ne soient pas décrits correctement par cette équation.

On obtient alors les équations étendues de Langmuir-Freundlich et de Toth qui permettent de prédire avec une exactitude accrue les équilibres d'adsorption, (Ibrir et all, 2017).

Tableau II.3 : Les modèles d'adsorption multi-composants.

Isothermes	Modèle	Description
Langmuir généralisé	$Q_i = \frac{q_{si}.b_i.C_i}{1+\sum_{j=1}^{N} b_j.C_j}$	-Q_i est la quantité adsorbée en équilibre avec la solution liquide (g d'adsorbat / g d'adsorbant), q_{si} est la capacité d'adsorption de saturation (g d'adsorbat / g d'adsorbant). Toutes les variables b sont des paramètres de modèle constants et C_i C'est la concentration d'adsorbat (g/l) de chaque composant dans la solution liquide. N est le nombre total de composants dans le système, (Niloofar et al, 2016).
Freundlich généralisé	$Q_i = k_i.C_i(\sum_{j=1}^{N} a_{ij}.C_j)^{\frac{1}{n_i}-1}$	-Q_i est la capacité d'adsorption à l'équilibre (g d'adsorbat/g d'adsorbant). K et n sont les constantes de l'isotherme. C'est la concentration de l'adsorbat (g/l) de chaque composant à l'équilibre. N est le nombre total de composants dans le système, Saffarionpour et al, 2016).
Model de (Sips)	$q_{e,i} = \frac{q_{max}k_{s,i}C_{e,i}\left(\sum_{j=1}^{nc} k_{s,j}C_{e,j}\right)^{1/n-1}}{1+\left(\sum_{j=1}^{nc} k_{s,j}C_{e,j}\right)^{1/n}}$	-$k_{s,i}$,$\frac{1}{n}$: sont des constants de Sips en (mg/l). -q_{max} : capacité maximale d'adsorption en (mg/g), (Saffarionpour et al, 2016).
Toth	$Q_i = \frac{Q_s.k_i.C_i}{(1+\sum_{j=1}^{N} k_j.{C_j}^n)^{\frac{1}{n}}}$	-Q_s est la capacité de saturation de la monocouche, qi et ci sont la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement, k_i est la constante d'équilibre de la composante i.

II.4. Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont, (Yahiaoui, 2012):

- séparations gazeuses: Cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- séparations liquides: Cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux usées des différentes industries (agroalimentaires, textiles, …).

II.5. Adsorbants

Généralement, les adsorbants permettent de réaliser la séparation des composants d'un mélange en retenant plus ou moins, ceux-ci, par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon

la nature des molécules présentes dans le mélange. Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants, (Guesmia, 2015).

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques, (Manole Creangã, 2007).

II.5.1. Caractérisations des adsorbants

A. Structure poreuse

Les pores peuvent avoir différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC, ces pores sont classés de la manière suivante, (Terchi, 2009):

- ✓ **Les micropores:** dont le rayon est inférieur à 2 nm;
- ✓ **Les mésopores:** dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm;
- ✓ **Les macropores:** dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Tableau II.4. Répartition des pores d'un adsorbant, (Manole Creangã, 2007).

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
Les micropores	<2	0.2-0.6	400-900
Les mésopores	2-50	0.02-0.1	20-70
Les macropores	>50	0.2-0.8	0.5-2

B. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique (en $m^2.g^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée, porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (figure II.7), (Manole Creangã, 2007).

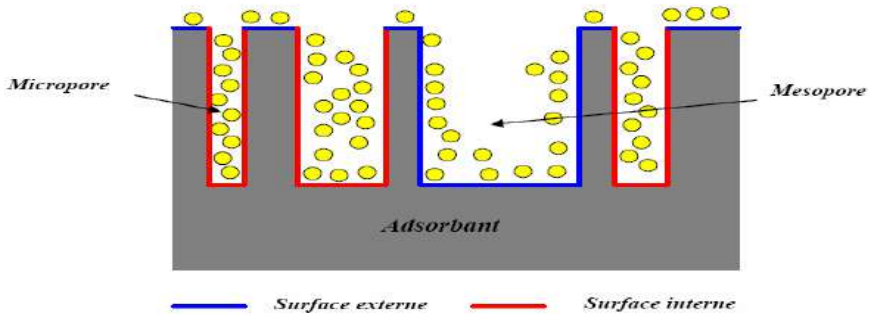


Figure II.7. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant, (Djebbar, 2014).

II.5.2.Types d'adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le tableau (II.5), (Chawki, 2014).

Tableau II.5. Principales caractéristiques des adsorbants, (Chawki, 2014).

Adsorbants	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Tailles des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m^3)
Charbons actifs	400 à 2000	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
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silices	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 polymères	100 à 700	4 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

II.5.2.1. Charbon actif

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés, (Manole Creangã, 2007).

II.5.2.1.1. Préparation du charbon actif

Les déchets solides sont utilisés comme matière première pour la production du charbon actif après carbonisation et activation. Parmi ces déchets, les plus utilisés sont: le bois, les coques de noix de coco, les noyaux et grignon d'olives, noyaux de dattes, la paille, la sciure du bois …etc., (Yahiaoui, 2012).

A. Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène).La carbonisation est généralement effectué à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 $m^2.g^{-1}$).La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation, (Manole Creangã, 2007).

B. Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse des matériaux. On peut distinguer deux voix d'activation: une activation physique ou le matériau carbonisé est soumis à une atmosphère hautement contrôlée en présence de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau à1000°C, et une autre activation chimique qui met en jeu un agent chimique tel que le chlorure de zinc, acide phosphorique ou sulfurique, KOH, …etc. Elle favorise la déshydratation puis une réorganisation structurelle à des températures plus faibles comprises entre 400 et 600°C en présence de catalyseurs (P_2O_5, $ZnCl_2$), (Yahiaoui, 2012).

II.5.2.1.2.Différentes formes du charbon actif

Le charbon actif a plusieurs formes, la figure(II.8) ci-dessous représente les différentes formes du charbon actif.



Charbon actif extrudé Charbon actif en poudre Charbon actif en grain

Figure II.8. Les différentes formes du charbon actif, (Yahiaoui, 2012).

II.5.2.2. Gels de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice: les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique, (Sedira, 2013).

II.5.2.3. Les polymères

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 (m^2/g), (Sedira, 2013).

II.5.2.4. Adsorbants organiques

Résines macromoléculaires à des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 750 (m^2/g), leurs capacités sont très médiocres par rapport à celles des charbons actifs. Cependant, ces résines ont une meilleure cinétique d'adsorption et sont souvent plus faciles à régénérer (énergie de liaison faible), (Bouziane, 2007).

II.5.2.5. Adsorbants minéraux

Les alumines et oxydes métalliques divers, bien que présentant, pour certains, des surfaces spécifiques importantes (300 à 400 m^2/g). Ces solides adsorbent plus sélectivement que les charbons. Leur capacité dépend du pH et de leur mésoporosité. En dessous du point isoélectrique, seules les molécules chargées négativement sont adsorbées sur les sites positifs. Dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif. Cependant, certains de ces solides, comme les alumines ou les oxyhydroxydes ferriques, présentent un réel intérêt pour l'élimination du fluor, des phosphates des nitrates etc., (Bouziane, 2007).

II.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présente aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, (Sedira, 2013).

Chapitre III
Les réseaux de neurones

III.1. Introduction

Malgré la puissance grandissante des calculateurs et la mise en oeuvre d'approches théoriques de plus sophistiquées; plusieurs problèmes sont posés dans le cadre de ces recherches résistant encore aux algorithmes et aux méthodes classiques. Ces problèmes sont souvent dépendants de l'environnement et ne répondent pas à des modèles physiques connus, (Hassani, 2002).

A première vu, la biologie et la science de l'ingénieur n'ont rien en commun, et pourtant nous pouvons aux mois affirmer que les connaissances en biologie constituent un terrain d'inspirations de certains domaines de la science de l'ingénieur. Le rêve de créer une machine humaine, comment l'homme fait-il pour penser, raisonner ou même éprouvé des sentiments? Des recherches menées par des scientifiques ont aboutis à l'étude de neurones formels, (Touzet, 1992, Mokhnache, 2004).

Les réseaux de neurones sont des systèmes de traitement de l'information dans la structure s'inspire du celle du système nerveux. Leurs deux grands domaines d'application sont d'une part la mobilisation biologique, et d'autre part, la réalisation de machines destinées à effectuer des tâches auxquels les ordinateurs et les outils traditionnels semblent mois bien adapté que êtres vivants, telles que des tâches perceptives et motrices.

Les applications de réseau de neurones formels à la connaissance de formes et à la classification ont-elles pris hors une place importante au sein des réalisations industrielles.

Dans le domaine du traitement du signal et de l'automatique et l'industrie chimique (thermodynamique), les années 90 ont été marquées par des avances significatives tant du point de vue fondamental que du point de vue des applications industrielles, signe incontestable de la maturation de ces outils, (Touzet, 1992).

III.2. Historique

Le début des premiers travaux associés à cette étude s'est déroulé dans les années 40 M.C Culloch et Pitts, ont inventé le premier "neurone artificiel", ils font alors une description d'un système simple d'écrivant les propriétés du système nerveux, (Touzet, 1992).

Un peu plus tard, Donal Hebb (1949), (Fombellida et all, 1990), psychologue canadien, tentait d'expliquer les effets d'apprentissage, de mémoire et de conditionnement à partir d'un groupe du cellules, après la publication de cette théorie, Rosembalt dans les années soixante, (Davalo et al, 1993) présente le "Perceptron"; ce réseau qui était capables de prendre de bonnes décisions en classifications, a montré son aptitude devant le problème non linéaire.

Dans la même période B.Widrow (Fombellida et al, 1990, Hebb, 1949), dans le cadre du traitement du signal, analyse d'une loi d'apprentissage proche de celle du perceptron (loi de Windo-Hoff) et construit Adaline qui sera utilisé- en versions multiples Madaline pour apprendre à atténuer le bruit des lignes téléphoniques, celle-ci est à l'origine de l'algorithme de rétro-propagation de gradient Nilsson(1965), (Fombellida et al, 1990) publie la "machine learning" qui construit les fondements mathématiques de l'apprentissage automatique pour la reconnaissance de formes. Ensuite Papert et Minsky (Hassani, 2002, Hebb, 1949), ont démontré clairement les limites du perceptron, et la nécessité de plusieurs couches identiques à celui-ci pour résoudre les problèmes les plus complexes.

Durant les années 70, les réseaux de neurones semblent être oubliés à jamais. C'est l'évolution des systèmes informatiques et leur disponibilité qui permettent plus facilement la simulation de réseaux de neurones au début des années quatre-vingts (Hassani, 2002, Fombellida et al, 1990, Davalo et al, 1993). De nouvelles découvertes contribuant au retour de cette approche comme par exemple, le modèle de Hopfield (Hopfield, 1983), (les mémoires associatives) est un réseau à apprentissage non supervisé a architecture généralement interconnectée. S Aamri, J. Anderson et T. Kohonen ont apporté des modèles très intéressants mais ces derniers se sont heurtés aux problèmes d'instabilité et de concept liée aux systèmes dynamiques, il a fallu attendre1982 où J.Hopfield et MA cohen et S Grossberg (Fombellida et al, 1990, Davalo et al, 1993, Hopfield, 1982), ont définitivement réglé le problème de stabilité de réseaux dynamiques en se basant sur la théorie de l'évolution de système physique vers l'équilibre, (Hassani, 2002).

Le plus grand événement qui est venu propulser les réseaux de neurones par la suite est les résultats du travail de groupe de chercheurs de l'université de Stanford Rumelhart, ce travail a permis la résolution des vieux problèmes en mettant en oeuvre l'algorithme d'apprentissage de rétro- Propagation, (Fombellida et al, 1990).

Vers la fin des années 1980 on peut dire que les réseaux de neurones sont devenus un domaine de recherche attractif, qui réunit autour d'une thématique commune des mathématiciens, des psychologues, des physiciens, des biologistes, des ingénieurs, des informaticiens, (Hassani, 2002, Fombellida et al, 1990, Hebb, 1949).

III.3. Le neurone biologique

La connaissance de la structure interne du cerveau biologique et la compréhension de son fonctionnement à été d'une extrême importance pour l'émergence des réseaux de neurones

artificiels (Hassani, 2002). Nous présentons dans ce qui suit un bref aperçu sur le neurone biologique et son fonctionnement.

III.3.1. Définition

Le neurone est l'unité de base du système nerveux central. Celui-ci possédait environ cent milliards, il présente des caractéristiques qui lui sont propres et se retrouve au niveau de cinq fonctions spécialisées qu'ils assurent, (Davalo et al, 1993):

- Recevoir des signaux en provenance de neurones voisins;
- Intégré ces signaux;
- Engendrer un flux nerveux;
- Le conduire;
- Le transmettre à un notre neurone capable de recevoir.

III.3.2. Anatomie de neurone

Le neurone est une cellule constituée principalement de trois parties: dendrites, le corps cellulaire et l'axone.

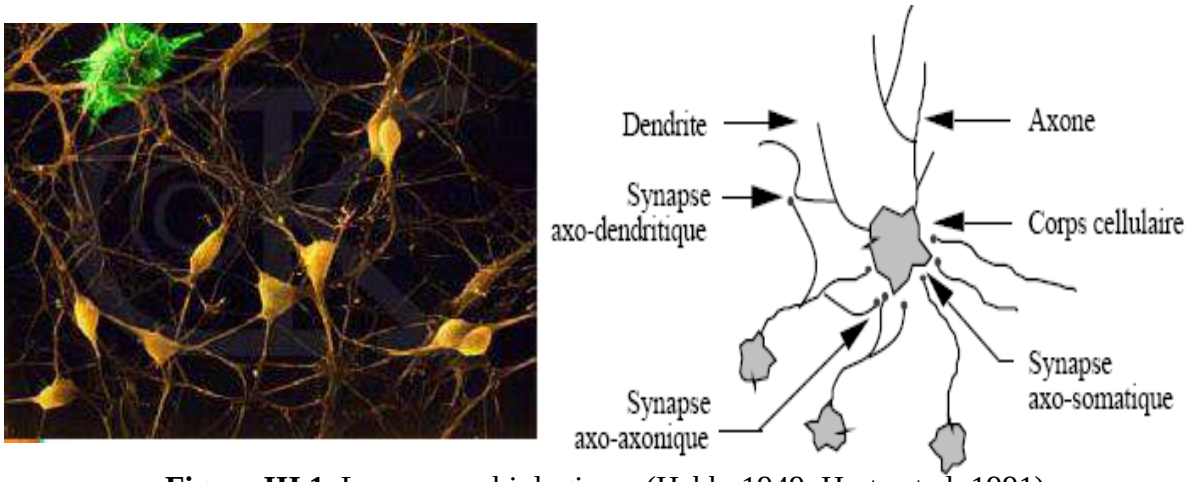


Figure III.1. Le neurone biologique, (Hebb, 1949, Hertz et al, 1991).

a. Les dendrites

Elles sont des fines extensions tubulaires. Elles sont ramifiées, ce qui les amène à faire une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire. Cette partie collecte des signaux venant d'autres cellules ou de l'extérieur. La réception des signaux en provenance des autres neurones se fait par des points de contacts appelés synapses. Ces informations, qui ne sont rien d'autre que des impulsions électriques, sont par la suite acheminées vers le corps cellulaire, (Fombellida et al, 1990, Hertz et al, 1991).

b. Le corps cellulaire

Il contient le noyau de neurone, recueille les informations reçues et en fait une sommation dite "spatio-temporelles", si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action appelé "spike" qui correspond à une oscillation électrique très brève, (Fombellida et al, 1990, Hertz et al, 1991).

c. L'axone

Il sert comme moyen de transport pour les signaux émis par le neurone (l'information traitée) vers l'extérieur, et répartie sur les synapses de neurones cibles grâce à arborescence terminale que possède l'axone. Il se distingue des dendrites par sa forme et par les propriétés de sa membrane externe. En effet il est généralement plus long que les dendrites et se ramifie à son extrémité, là où il communique avec d'autres neurones, (Hassani, 2002, Davalo et al, 1993), Hebb, 1949).

III.4. Réseau de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiels est un processeur parallèle de traitement d'informations distribuées, qui présente une propension naturelle à la mémorisation et à l'exploitation de connaissances relatives à l'environnement dans lequel il est immergé, connaissances acquises à partir de l'expérience. Sa structure repose sur une interconnexion massive de cellules élémentaires de traitement d'information appelées neurones formels.

C'est en 1943 que le premier modèle formel est proposées par W.S.Mclloch et Pitts, (McCulloch et al, 1943), il s'inspire du neurone biologique: il possède un certains nombres d'entrées, similaires aux dendrites de neurone biologique, un corps servent d'unité de traitement, et un axone permettant la transmission d'un potentiel d'action à d'autres neurones.

L'analogie entre un réseau de neurones formels et le cerveau est suscitée par deux remarques, (Widrow et al, 1960):

- Un réseau de neurones artificiels acquiert la connaissance de son environnement par l'intermédiaire d'un apprentissage qui "stimule" la plasticité du cerveau. En cours d'apprentissage, le réseau peut-être amené à modifier sa structure en créant ou supprimant des neurones ou des liaisons entre neurones.
- La connaissance acquise par un réseau de neurones est encodée par les forces ou intensités évolutives des connexions établies entre neurones formels. les forces des connexions liant les neurones réfèrent aux valeurs des poids ou coefficients synaptique qui définissent les paramètres du modèle interne du réseau.

III.5. Le neurone formel

Les réseaux de neurones biologique réalisent facilement un certain nombre applications telles que la reconnaissance de formes, le traitement de signal, l'apprentissage par exemple, la mémorisation, la généralisation, ces applications sont pourtant, malgré tous les efforts déployés en algorithmique et en intelligence artificielle, à la limite des possibilités actuelles. C'est à partir de l'hypothèse et le comportement intelligent des éléments de base du cerveau que les réseaux de neurones artificiels se sont développés. Les réseaux de neurones artificiels sont des modèles, qui peuvent être décrits par leurs composants, leurs variables descriptives et les interactions des composants, (Fombellida et al, 1990, Freeman et al, 1992).

Une simple sommation des signaux arrivants au neurone (ces signaux sont communément appelé les entrées de neurones) et comparée à un seuil. De la comparaison et déduite la sortie de neurone. Cette sortie sera par exemple égale à 1 si la somme est supérieure au seuil et à 0 dans le cas contraire. Plus formellement encore. Il suffit pour obtenir ce comportement de soustraire le seuil considéré à la somme des entrées, et de faire passer le résultant par la fonction de transfert et alors la sortie du neurone. Cet enchaînement de "sommation" puis "non-linéarité" présente finalement les propriétés "physiques" du neurone, (Hassani, 2002, Fombellida et al, 1990, Hebb, 1949).

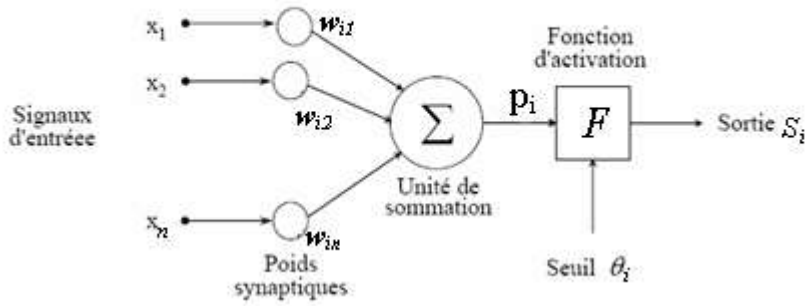


Figure III.2. Neurone formel (Hassani, 2002).

Un neurone formel peut être défini par les trois éléments suivants, (Hebb, 1949):

1. **Entrées"X_i"** : Typiquement, les valeurs d'entrées sont des stimuli externes en provenance de l'environnement ou des sorties d'autres neurones artificiels. Elles peuvent être discrétisées grâce à un ensemble tel que {0, 1} ou bien être des valeurs réelles.
2. **Poids synaptiques"W_i"**: La première chose que fait un neurone formel est de calculer la somme pondérée de ses entrées:

$$p = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \text{(III.1)}$$

Les poids sont des valeurs réelles qui déterminent la contribution de chaque entrée. Un algorithme d'apprentissage permet de déterminer le meilleur ensemble de poids pour le problème considéré .trouver l'ensemble optimale est souvent un compromis entre temps de calcul, minimisation de l'erreur et conservation de la capacité de généralisation pour le réseau.

3. **Seuil"θ"**: Le seuil est un nombre réel qui est soustrait de la somme pondéré des valeurs d'entrée. Pour des raisons de simplicité, le seuil peut être vu comme une entrée supplémentaire associée à un poids ou $W_0 = \theta$ et $X_0 = -1$. La fonction seuil interne à chaque neurone formel assure que la valeur de sommation des potentiels prés synaptiques ne dépassera pas certaines limites raisonnables (en général l'intervalle 0 - 1). Elle interdit les évolutions catastrophiques (effets de boucle où les valeurs deviennent de plus en plus grandes). Le Perceptron originel, inventé par Frank Rosenblatt en 1958, possédait une telle fonction de seuil (sorties toujours ramenées à 0 ou 1).

III.5.1. Fonction d'activation

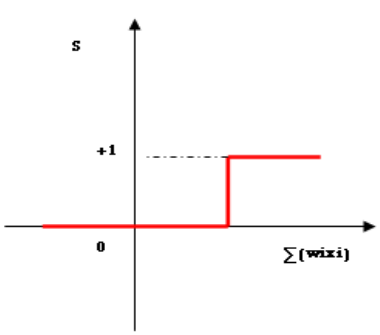
L'état que peut prendre un neurone est en général binaire mais peut aussi bien prendre une valeur discrète ou bien continue. Selon le type de cet état, on aura donc différentes formes pour la fonction de transition (d'activation).

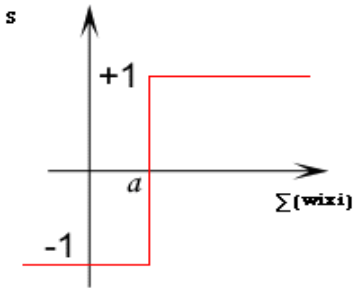
Nous décrivons par la suite les fonctions d'activations les plus utilisées actuellement dans le cadre des réseaux neuronaux, (Gallinari et al, 1996, Pieraut, 2002):

III.5.1.1. Fonction binaire a seuil

Elle a été utilisée par McCulloch et Pitts dans leur modèle du neurone formel, (McCulloch et al, 1943). Elle fait passer l'activation du neurone d'une valeur à une autre des que l'entrée résultant dépasse un certain seuil (l'équation III.2). Le seuillage introduit une non linéarité dans le comportement du neurone. Cependant, il limite la gamme de ses réponses possibles à deux valeurs (figure.III.3) l'inconvénient de cette fonction et qu'elle n'est pas différentiable, ce qui pose un problème pour les algorithmes basés sur le gradient. L'équation qui définit l'état du neurone est, (McCulloch et al, 1943):

$$S = F(P - \theta) = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x - \theta_i\right) \qquad \text{(III.2)}$$





$$S_i = \begin{cases} +1 \; si \; \sum (w_i x_i) \geq \theta_i \\ 0 \quad si \; non \end{cases} \qquad S_i = \begin{cases} +1 \; si \sum_i (\; w_i x_i \;) \geq \theta_i \\ -1 \; si \; non \end{cases}$$

Figure III.3. Fonction binaire à seuil, (McCulloch et al, 1943).

III.5.1.2. Fonction identité

L'état est calculé à l'aide de l'équation suivante, (Pieraut, 2002):

$$S = F(P) = P = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \text{(III.3)}$$

Nous remarquons que cette fonction admet des valeurs non bornées pour l'état, ce qui peut entraîner des débordements lors de la simulation. Elle est utilisée, entre autre, par T. Kohonen pour construire son modèle de mémoires associatives, (Pieraut, 2002).

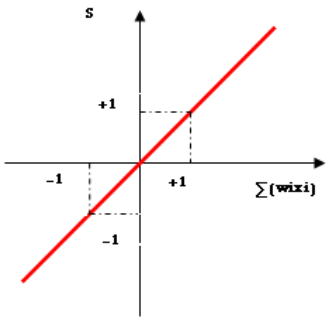


Figure III.4. Fonction identité, (Pieraut, 2002).

III.5.1.3. Fonction linéaire à seuil

Cette fonction présente un compromis entre. La fonction linéaire et la fonction seuil : entre ces deux bornes de saturation, elle confère au neurone une gamme de réponses possibles. En modulant la pente de linéarité, on affecte la plage de réponses du neurone (figure.III.5), (Pieraut, 2002).

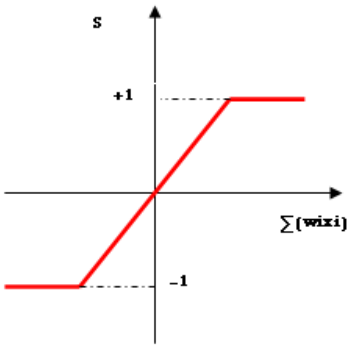


Figure III.5. Fonction linéaire à seuil, (Pieraut, 2002).

III.5.1.4. Fonction non linéaire

a. Fonction sigmoïde exponentielle

La fonction sigmoïde est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée. Vu ses nombreux avantages (continuité et différentiabilité), ce type de fonction est généralement employé dans le réseau de neurones multicouches (figure.III.8). L'équation qui définit l'état du neurone est, (Pieraut, 2002):

$$F(P)=\frac{1}{1+e^{-aP}} \qquad \text{(III.4)}$$

Avec; $0<F(P)<+1$

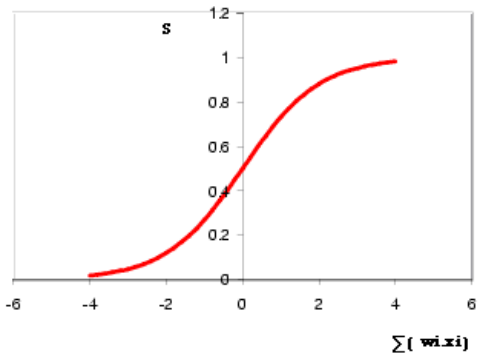


Figure III.6. Fonction sigmoïde exponentielle, (Pieraut, 2002).

b. Fonction sigmoïde tangentielle

C'est une autre fonction sigmoïde forte répandue (figure.III.7). L'équation qui définit l'état du neurone est, (Pieraut, 2002):

$$F(P)=\frac{1-e^{-aP}}{1+e^{-aP}} \qquad \text{(III.5)}$$

Avec: $-1<F(P)<+1$

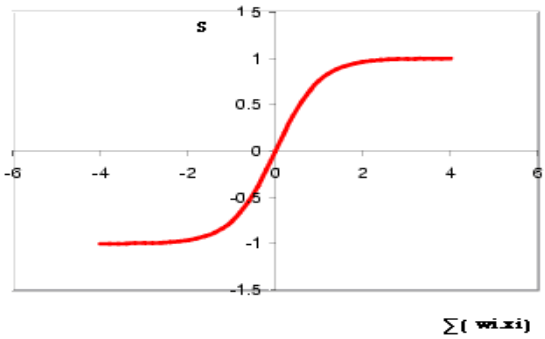


Figure III.7. Fonction sigmoïde tangentielle, (Pieraut, 2002).

III.5.1.5. Fonction gaussienne

Cette fonction n'est pas monotone croissante, elle est souvent employée dans les réseaux. , RBF (Radial Basis Function).

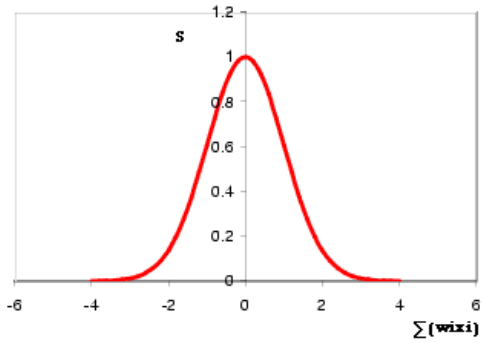


Figure III.8. Fonction gaussienne, (Pieraut, 2002).

Dans une étude comparative de fonction d'activation, (Pieraut, 2002), la fonction sigmoïde s'est révélée meilleure en termes de capacité d'approximation H.N.Mhaskar et C.A .Micchelli, (Mhaskar et al, 1994), ont établi une relation entre la précision de l'approximation, le nombre d'unités cachées dans un réseau à une seule couche cachée et la régularité de la fonction d'activation. D'après leurs théorèmes, plus la fonction d'activation est régulière, plus la précision de l'approximation est bonne. Cependant (Fombellida et al, 1990). Ont constaté que l'utilisation de fonction d'activation non monotone peut présenter certains avantages : accélération de l'apprentissage, réduction du nombre d'unités cachées,… etc.

III.5.1.6. Sortie du neurone

Le neurone formel calcul sa sortie grâce à (l'équation III.6), elle peut être discrète ou réelle selon la fonction d'activation utilisée.

$$S = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i - \theta\right) = F\left(\sum_{i=0}^{n} w_i x_i\right) \qquad \text{(III.6)}$$

Une fois que la sortie est calculée elle peut être passée à un autre neurone (ou groupe de neurones) ou directement vers l'extérieur.

III.6. Classification des réseaux de neurones

La (figure.III.9) résume les trois différentes possibilités suivantes lesquelles on peut classer les réseaux de neurones.

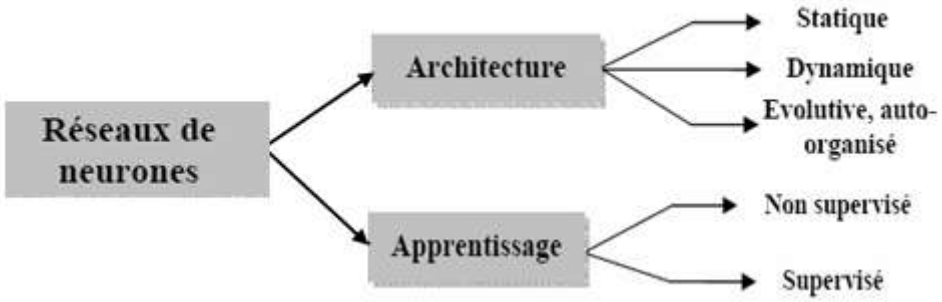


Figure III.9. Les déférentes possibilités de classification des réseaux de neurones, (Yeddou, 1998).

III.6.1. Description architecturale

La plupart des réseaux de neurones ont une topologie définie sous forme de couches. Il existe quelques exceptions lorsque le réseau n'est pas explicitement défini sur plusieurs couches (comme par exemple certaines mémoires associatives), mais elles peuvent alors être considérées comme n'ayant qu'une seule couche. L'architecture du réseau peut alors être décrite par le nombre de couches et le nombre de neurones dans chaque couche, (Yeddou, 1998).

Une terminologie similaire à celle présentée pour définir les différents types de neurones est utilisée pour définir les couches d'un réseau multicouche (figure.III.10), (Yeddou, 1998):

- Couche d'entrée pour une couche constituée de cellules perceptives;
- Couche cachée pour une couche constituée de neurones cachés;
- Couche de sortie pour une couche constituée de neurones de sorties.

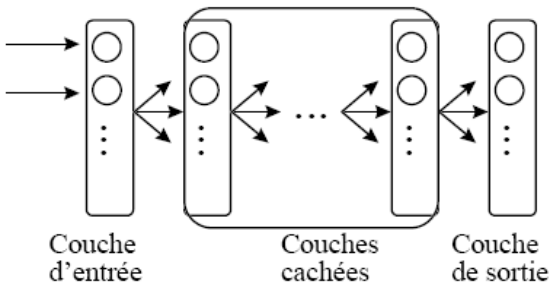


Figure III.10. Réseau de neurones à couches, (Yeddou, 1998).

Dans un réseau multicouche, les différentes couches sont généralement ordonnées et indexées dans le sens croissant de la couche d'entrée vers la couche de sortie. L'architecture définit le fonctionnement du réseau, il existe trois types de réseaux à architectures différentes.

III.6.1.1. Les réseaux non bouclés

Dans lesquels l'information circule des entrées vers les sorties, sans bouclage (figure.III.11); ce sont des systèmes statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches de classification, ou de modélisation statique de processus ; l'opérateur réalisé par un Réseau de neurones non bouclé (relation entrées-sorties) est une fonction algébrique, (Rivals et al, 1995).

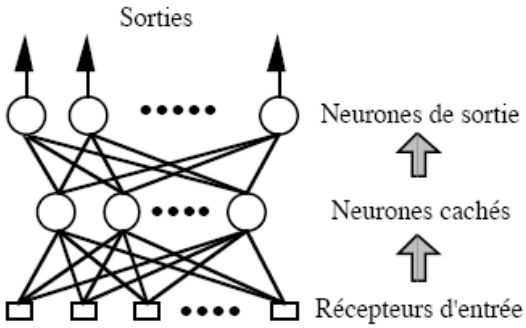


Figure III.11. Exemple de réseau de neurones non bouclé, (Rivals et al, 1995).

III.6.1.2. Les réseaux bouclés

Dont le graphe des connexions contient des cycles (figure.III.12); ce sont des systèmes dynamiques, utilisés comme filtres non linéaires, ainsi que pour la modélisation et la commande de processus; l'opérateur réalisé par un réseau bouclé est un ensemble d'équations aux différences couplées, (Rivals et al, 1995).

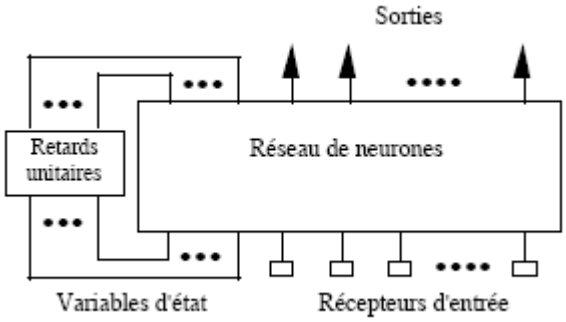


Figure III.12. Exemple de réseau de neurones bouclé, (Rivals et al, 1995).

III.6.1.3. Réseaux à architecture auto-organisée

Les réseaux auto organisés sont des réseaux de neurones qui changent leur structure interne pendant l'utilisation. Ainsi les neurones se regroupent topologiquement suivant la représentation des exemples issus de l'espace d'entrée, (Rivals et al, 1995).

III.6.2. Structure d'interconnexion

Les connexions entre les neurones qui composent le réseau décrivent la topologie du modèle. Elle peut être quelconque, mais le plus souvent il est possible de distinguer une certaine régularité, (Mokhnache, 2004).

a. Réseau multicouche (au singulier)

Les neurones sont arrangés par couche. Il n'y a pas de connexion entre neurones d'une même couche et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches avalent.
Habituellement, chaque neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et celle-ci seulement. Ceci nous permet d'introduire la notion de sens de parcours de l'information (de l'activation) au sein d'un réseau et donc définir les concepts de neurone d'entrée, neurone de sortie. Par extension, on appelle couche d'entrée l'ensemble des neurones d'entrée, couche de sortie l'ensemble des neurones de sortie, (Touzet, 1992).

Les couches intermédiaires n'ayant aucun contact avec l'extérieur sont appelés couches cachées.

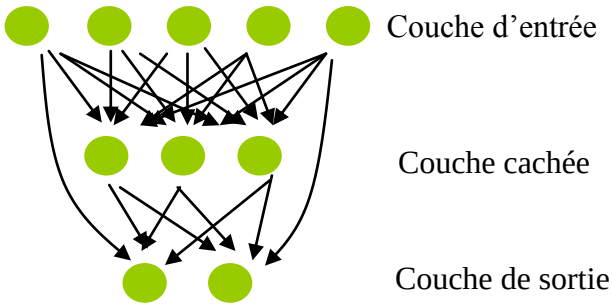


Figure III.13. Réseau multicouche, (Touzet, 1992).

b. Réseau à connexions locales

Il s'agit d'une structure multicouche, mais qui à l'image de la rétine, conserve une certaine topologie. Chaque neurone entretien des relations avec un nombre réduit et localisé de neurones de la couche avale (figure.III.14). Les connexions sont donc moins nombreuses que dans le cas d'un réseau multicouche classique, (Touzet, 1992).

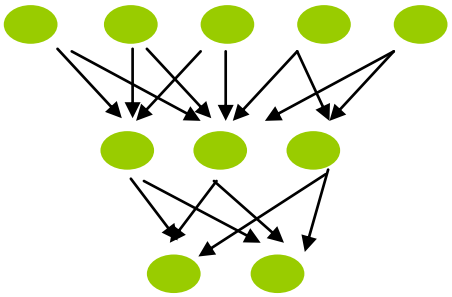


Figure III.14. Réseau à connexions locales, (Touzet, 1992).

c. Réseau à connexions récurrentes

Les connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche. Ces connexions sont le plus souvent locales, (Touzet, 1992).

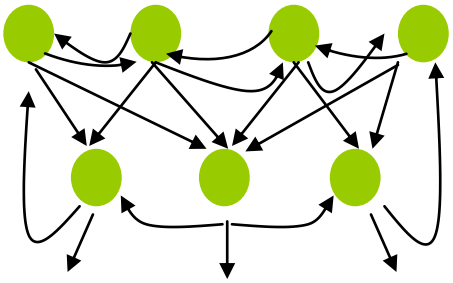


Figure III.15. Réseau à connexions récurrentes, (Touzet, 1992).

d. Réseau à connexion complète

C'est la structure d'interconnexion la plus générale (figure.III.16). Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau, (Touzet, 1992).

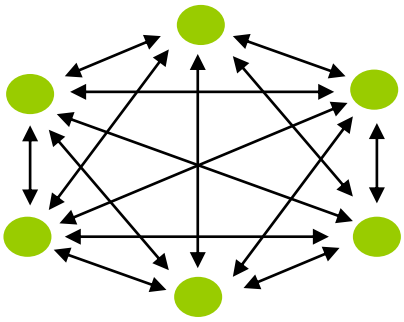


Figure III.16. Réseau à connexion complète, (Touzet, 1992).

Il existe de nombreuses autres topologies possibles, mais elles n'ont pas eu à ce jour la notoriété des quelques unes que nous avons décrites ici.

III.6.3. Apprentissage

La conception de modèles de réseaux capables d'apprentissage a pour origines les travaux de D. Hebb, (Hebb, 1949). L'apprentissage est une phase de développement d'un réseau de neurone durant laquelle on calcule les poids de neurones de telle manière que les sorties du réseau soient aussi proches que possibles de sorties désirés. L'apprentissage fait appel à des exemples de comportement de u processus à modéliser, (Dreyfus et al, 1997).

On distingue deux types d'apprentissage : l'apprentissage supervisé et l'apprentissage non supervisé, selon qu'on fournit ou non au modèle les sorties désirées.

III.6.3.1. Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervisé suppose l'existence d'un expert (ou éducateurs) qui possède une connaissance innée de l'environnement. Le rôle d l'expert est de fournir les informations relatives à l'environnement nécessaires à l'apprentissage de réseau, sous forme d'un ensemble d'exemples composés de stimuli auxquels sont associées des réponses désirées (ou comportement souhaités), (Hertz et al, 1991).

Dans ce mode d'apprentissage, les réponses désirées fournies par l'expert décrivent la fonction de réseau. Le rôle de l'algorithme d'apprentissage est d'amener le réseau à remplir cette fonction.

Au cours de l'apprentissage, on présente une entrée et on compare la sortie obtenue à la sortie désirée fournie par l'expert .la différence entre la réponse désirée et la réponse du réseau est alors utilisée pour adapter les paramètres du réseau de façon à corriger son comportement (figure.III.17). Ce processus est ainsi répété jusqu'à émulation de l'expert par le réseau de neurones artificiels, (Hertz et al, 1991).

Sous la forme décrite, l'apprentissage supervisé présente une forte contrainte opératoire: l'intervention d'un expert qui fournit précisément les réponses désirées. Une forme d'apprentissage supervisé moins contraignante consiste à instruire ou entraîner le réseau par tâtonnement en procédant par essais et erreurs. Le réseau est alors stimulées par l'environnement et ses réponses sont sanctionnées ou recomposées afin de l'inciter à adapter le bon comportement. Cette variante d'apprentissage supervisé est qualifiée d'apprentissage renforcé, (Hertz et al, 1991).

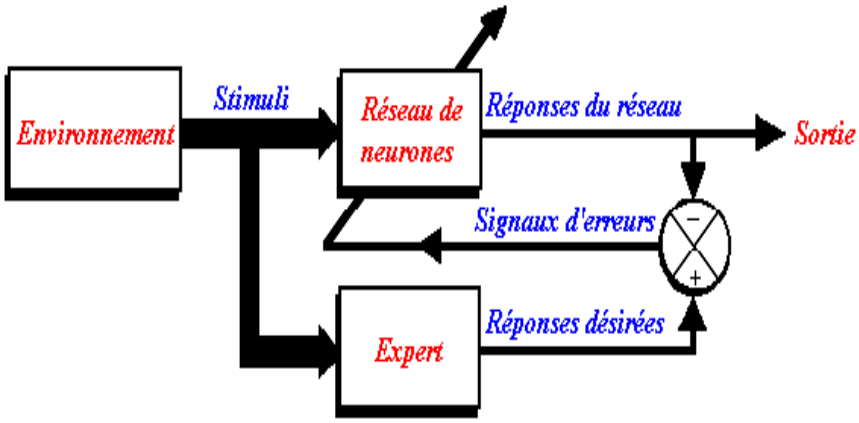


Figure III.17. Illustration de l'apprentissage supervisé, (Hertz et al, 1991).

III.6.3.2. Apprentissages non supervisé

Contrairement à l'apprentissage supervisé effectué sous contrôle d'un expert, l'apprentissage non supervisé est autodidacte. L'ensemble des exemples d'apprentissages ne comprend que des stimuli .Aucune réponse désirée n'est associée, Hertz et al, 1991).

Cet apprentissage consiste à détecter automatiquement des régularités qui figurent dans les exemples présentés et modifier les poids des connexions pour que les exemples ayant les mêmes caractéristiques de régularités provoquent la même sortie. Ce type d'apprentissages est représenté schématiquement en (figure.III.18).

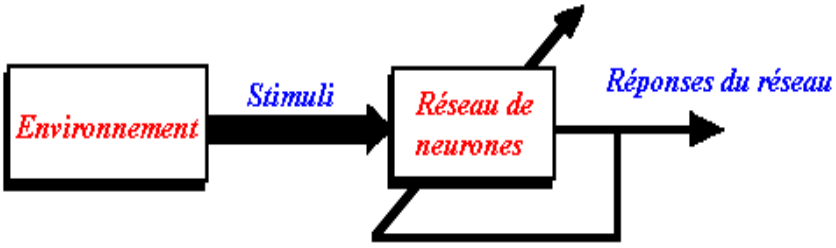


Figure III.18. Illustration de l'apprentissage non supervisé, (Hertz et al, 1991).

III.7. Procédure d'apprentissage

L'apprentissage d'un réseau se fait généralement dans le contexte d'une tache ou d'un comportement à apprendre, il comprend quatre étapes de calculs, Hertz et al, 1991):

1. Initiation des poids synaptiques du réseau. En général, les poids synaptiques trouvés par le réseau à la fin de l'apprentissage dépendent en partie de l'ensemble des poids de connexions dont il disposait au départ. La pratique courante est d'initialiser les poids de réseau à des petites valeurs aléatoires;
2. Présentation des entrées et propagation de l'activation;
3. Calcul de l'erreur pour chaque neurone du réseau. une valeur d'erreur est calculée à partir de son activation et de celle de neurones qui sont reliés;

4. Calcul de vecteur de correction à partir des valeurs d'erreur, on détermine alors la correction à apporter aux poids synaptiques et aux seuils des neurones.

Les étapes 2, 3 et 4 sont répétées jusqu'à la fin de l'apprentissage.

III.8. Réseaux de neurones monocouches (perceptron)

C'est un des premiers réseaux de neurones, conçu en 1958 par F.Rosenblatt, (Rosenblatt, 1962). Il est linéaire et monocouche. Il est inspiré du système visuel. La première couche (d'entrée) représente la rétine. Les neurones de la couche suivante sont les cellules d'association, et la couche finale les cellules de décision (de réponse) Seuls les poids des liaisons entre la couche d'association et la couche finale peuvent être modifiés. L'apprentissage, supervisé, peut être basé sur la règle de Hebb, (Hebb, 1949), ou la loi de Widrow-Hoff, (Widrow et al, 1960).

III.9. Réseaux de neurones multicouches

III.9.1. Introduction

Un perceptron linéaire à seuil est bien adapté pour des échantillons linéairement séparables. Cependant, dans la plupart des problèmes réels, cette condition n'est pas réalisée. Un perceptron linéaire à seuil est constitué d'un seul neurone. On s'est très vite rendu compte qu'en combinant plusieurs neurones le pouvoir de calcul était augmenté. La notion de perceptron multicouche (PMC) a ainsi été définie. On considère une couche d'entrée qui correspond aux variables d'entrée, une couche de sorties, et un certain nombre de couches intermédiaires (couches cachées). Les liens n'existent qu'entre les cellules d'une couche avec les cellules de la couche suivante, (Touzet, 1992), (figure.III.19).

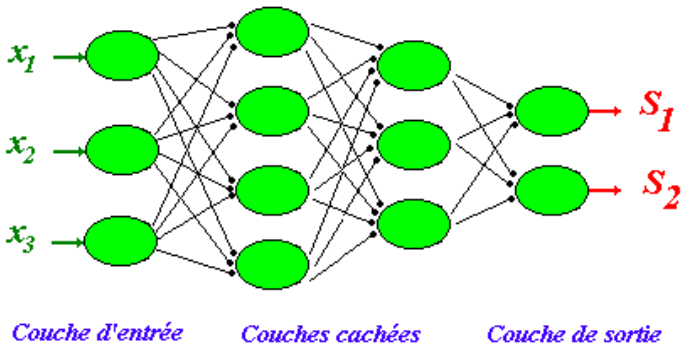


Figure III.19. Réseaux multicouches PMC, (Touzet, 1992).

III.9.2. Algorithme de rétropropagation du gradient

a. Architecture du réseau

Le réseau présenté ici présente les caractéristiques suivantes, (www.lsp.ups-tlse.fr, 2018, Gallinari et al, 1996):

- Il comporte une seule couche d'entrée;
- Il comporte une seule couche de sortie;
- Il peut comporter une ou plusieurs couches cachées;
- Chaque neurone est uniquement relié à tous les neurones de la couche suivante;
- On considère des neurones non biaises.

b. Le principe

L'algorithme de rétro-propagation du gradient est utilisé dans le perceptron multicouche, la phase la plus importante ou ce dernier est utilisé est bien évidemment l'apprentissage, (Hassani, 2002, Gallinari et al, 1996). On présente au réseau des entrées et on lui demande de modifier sa pondération de telle sorte que l'on trouve la sortie correspondante. L'algorithme consiste dans un premier temps à propager vers l'avant les entrées jusqu'à obtenir une sortie calculée par le réseau. La seconde étape compare la sortie calculée à la sortie réelle connue. On modifie alors les poids de telle sorte qu'à la prochaine itération, l'erreur commise entre la sortie calculée et la sortie désirée soit minimisée. Malgré tout, il ne faut pas oublier que l'on à des couches cachées. On rétro propage alors l'erreur commise vers l'arrière jusqu'à la couche d'entrée tout en modifiant la pondération, on répète ce processus sur tous les exemples jusqu'à ce que l'on obtienne une erreur de sortie comme négligeable, (www.lsp.ups-tlse.fr, 2018, Gallinari et al, 1996).

III.9.3. Variantes de l'algorithme de rétropropagation

Depuis son introduction, l'algorithme de rétro-propagation a été largement étudié et plusieurs modifications y ont été apportées. L'algorithme de base converge très lentement pour les réseaux multicouches. Pour certaines tâches complexes, la méthode ne permet pas d'aboutir à une solution. Les variations apportées à l'algorithme rétro-propagation ont pour objectifs l'accélération de la convergence du processus d'apprentissage, (Pieraut, 2002), et l'amélioration de la capacité de généralisation. De nombreuses techniques existent, plus ou mois rapide, performant et gourmand en mémoire vive. Il apparaît que la technique de Levanberg-Marquardt est un algorithme très rapide.

La méthode de Levenberg-Marquardt consiste à modifier les paramètres selon la relation suivante :

$$w^{t+1} = w^t - \left(H^t + \eta^t I\right)^{-1} \nabla E^t \qquad \text{(III.7)}$$

Avec I : matrice identité

Cette méthodes particulièrement astucieuse car elle s'adapte d'elle-même à la forme de la fonction de coût. Elle effectue un compromis entre la direction du gradient et la direction donnée par la méthode de Newton. En effet, si η^t est grand, on reconnaît la méthode du gradient (dans ce cas la valeur du pas est donnée par $1/\eta^t$) et si η^t est petit, la modification des paramètres correspond à celle de la méthode de newton.

Les méthodes de minimisation présentées jusqu'ici se basent sur l'utilisation de dérivés de la fonction coût .Une autre approches consiste à utiliser des procédures de minimisation stochastiques ou les algorithmes génétiques. Ces algorithmes effectuent une recherche globale et présentent par conséquent mois de risques d'aboutir à des minima locaux assez superficiels. Ils nécessitent des calculs plus lourds, (Pieraut, 2002).

III.10. Critère d'arrêt pour l'apprentissage

L'une des méthodes qui permet de contrôler la capacité d'un réseau de neurones consiste à arrêter l'apprentissage "à temps". De ce fait différents critères permettant de décider quand stopper l'algorithme d'apprentissage ont été développés :

- Quand l'erreur d'apprentissage a atteint un seuil fixé;
- Après un nombre fixé de cycles d'apprentissage;
- Quand une estimation de l'erreur et de généralisation est minimum.

III.11. Prétraitement des données

La normalisation des entrées dans des intervalles de valeurs restreints, Essentielle pour des réseaux avec sigmoïdes (perceptron, MLP, ...) pour, (Homer et al, 1999):

- Centrer la majorité des données dans la zone de linéarité de la ségmoïde;
- Eviter la saturation prématurée des fonctions sigmoïdes;
- Maintenir les poids du réseau dans des intervalles relativement restreints;
- Améliorer la convergence de l'algorithme.

Parmi les méthodes de normalisation on a :

- "Premnmx": simple réduction de chaque variable d'entrée x_j dans [-1, 1].

$$x_{in} = \frac{2\{x_i - \min(x_i)\}}{\{\max(x_i) - \min(x_i)\} - 1} \qquad \text{(III.8)}$$

Où max (1) et min (-1) sont les valeurs min. et max. établies sur les données d'apprentissage

- "Normc" : simple réduction de chaque variable d'entrée x_j. La normalisation se fait par colonne.

$$x_{iN} = \frac{x_i}{\sqrt{\sum_{i=1}^{4} x_i^2}} \qquad \text{(III.9)}$$

Lors de la phase d'application, on peut appliquer la transformation inverse aux valeurs de sortie (post-traitement).

III.12. Conclusion

Ce chapitre nous a permis d'avoir un aperçu général sur les réseaux de neurones. Notre étude s'est intéressée principalement aux réseaux de neurones de type multicouches (MLP). En effet après la définition de l'architecture du réseau multicouche (MLP) et le rappel des propriétés d'approximation universelle de cette catégorie de réseaux de neurones à apprentissage supervisé, vraisemblance la plus utilisée, nous avons présenté un algorithme d'apprentissage très utilisé dans la communauté connexionniste: l'algorithme de rétropropagation du gradient. Plusieurs travaux lui ont été consacrés et un certain nombre de modification ont été proposées pour accélérer le temps d'apprentissage et améliorer la capacité de généralisation ainsi que les performances du réseau obtenu. Nous en avons rappelé dans ce chapitre les principales variantes. Cette étude va nous permettre de développer une nouvelle méthode de calcul des conditions des équilibres des phases des mélanges binaires et ternaires.

Chapitre IV

Modélisation neuronal de l’adsorption compétitive des polluants organiques (ABE)

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus pour la modélisation neuronale de l'adsorption d'un système multi composants. En effet, comme mentionné auparavant, le programme expérimental réalisé a considéré l'étude de l'adsorption du ABE (acétone, butanol et éthanol) comme des polluants organiques, sur les déférentes adsorbants (Résine KA-I, Amberlite XAD-4, Amberlite XAD-7 et Zéolite Y), l'ABE comme adsorbats, à l'état brut ou après prétraitement chimique tell que la fermentation. Pour chaque polluant, une étude expérimentale a été menée considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques (T, C, …) sur la capacité d'adsorption des matériaux utilisés, la détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption.

Bien que les RNA font partie des modèles de boites noires qui représentent une relation empirique entre des ensembles d'entrées et de sorties, le choix de variables d'entrées et de sorties est décisif pour que le modèle neuronal se rapproche des modèles déterministes.

IV.2. Méthodologie de travail

La méthodologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la figure (IV.1) et qui comporte les étapes suivantes:

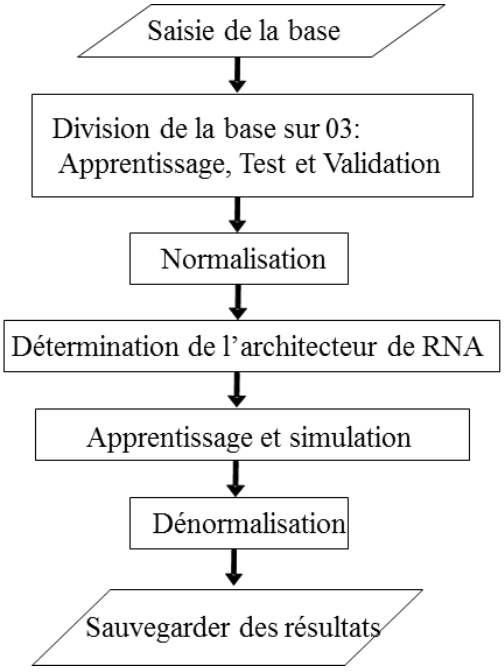


Figure IV.1. Méthodologie de calcule par réseaux de neurone**.**

IV.2.1. Préparation de la Base des données

La base des données comporte 05 entrées et 03 sorties comme suit (la surface spécifique, volume spécifique des pores, concentrations à l'équilibre, les quantités adsorbées) est constituée des données expérimentales dans un mélange équimolaire (mg/l) et à différents types d'adsorbants (résine KA-I, AmberlitXAD-4, AmberlitXAD-7 et Zéolithe Y) pour un système multi-composant. Cette base est tirée directement à partir des deux articles.

Ce tableau représente les adsorbats, les différents adsorbants étudié dans ces articles et les nombre des points tirés pour notre base des données.

Tableau IV.1. Points de la base des données.

Adsorbats	Adsorbants	Nombre des points	Référence
Acétone Butanol Ethanol	La résine KA-I	51	Xiaoqing Lin et al, 2012
Acétone	Amberlite XAD-4	50	Francesca Raganati et al, 2017
Butanol	Amberlite XAD-7	50	
Ethanol	Zéolite Y	50	

Les figures (IV.2, 3, 4 et 5) représentent les cinétiques de l'adsorption multi-composant de polluant organique étudie.

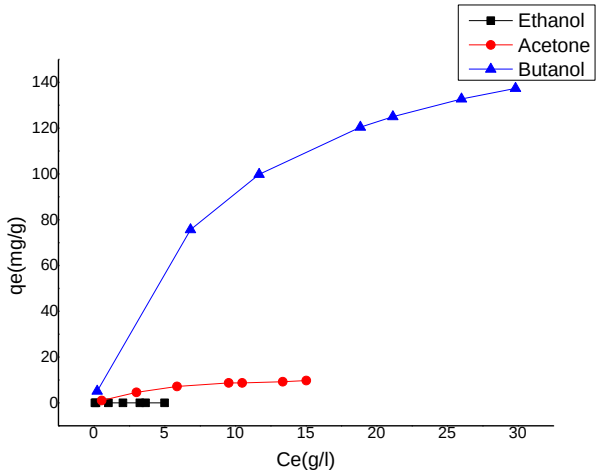


Figure IV.2. Adsorption compétitive de (ABE) sur résine KA-I, (Xiaoqing et al ,2012).

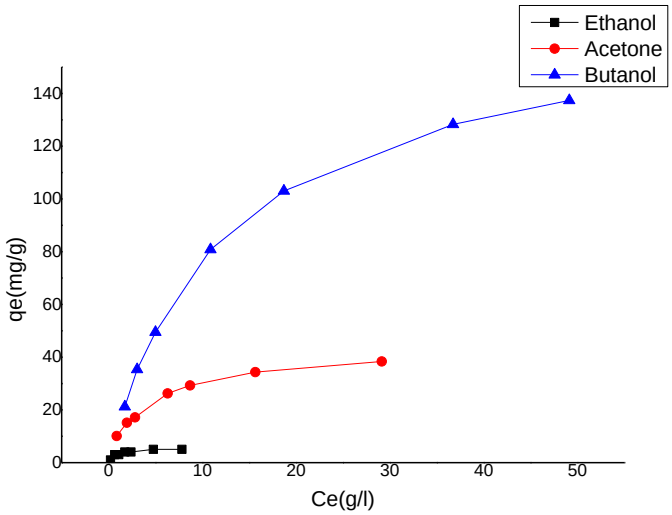


Figure IV.3. Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-4, (Raganati et al ,2017).

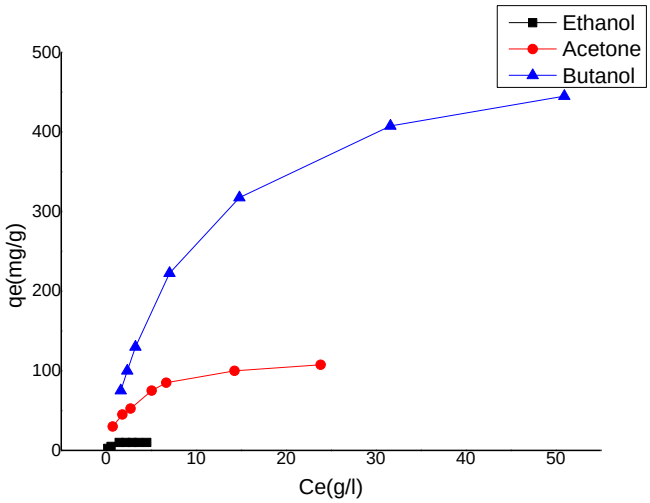


Figure IV.4. Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-7, (Raganati et al ,2017).

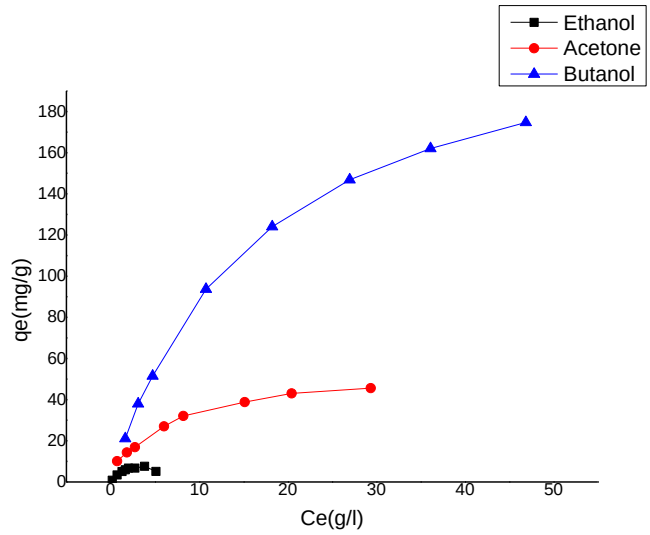


Figure IV.5. Adsorption compétitive de (ABE) sur Zéolite Y, (Raganati et al ,2017).

IV.3. Modélisation par RNA

Notre méthodologie de travail s'articule sur les étapes suivantes :

IV.3.1. Choix des entrées et des sorties

Afin de rassembler le système multicomposant, on a choisi pour:

- **Entrées:**

- Surface spécifique (m^2/g): [résine KA-I (875 m^2/g), AmberliteXAD-4 (725 m^2/g), Amberlite XAD-7 (450 m^2/g), Zéolite Y (700 m^2/g)].
- Volume spécifique des pores (V_p) de l'adsorbant (ml/g): [résine KA-I (0.64 ml/g), Amberlite XAD-4(0.98 mg/l), AmberliteXAD-7(1.14 mg/l), Zéolite Y (0.5 mg/l)].
- Concentration à l'équilibre (g/l): Ethanol (0-5 g/l), Acétone (0-15 g/l), Butanol (0-40g/l)

Ce qui donne une matrice de 5 colonnes et 201 lignes.

- **Sorties** (q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}) tel que:

- (q_{e1}), quantité adsorbée de premier polluant organique varie de 0 à 10 (mg/g).
- (q_{e2}), quantité adsorbée de deuxième polluant organique varie de 0 à 110 (mg/g).
- (q_{e3}), quantité adsorbée de troisième polluant organique varie de 0 à 450 (mg/g).

Ce qui donne une matrice de 3 colonnes et 201 lignes.

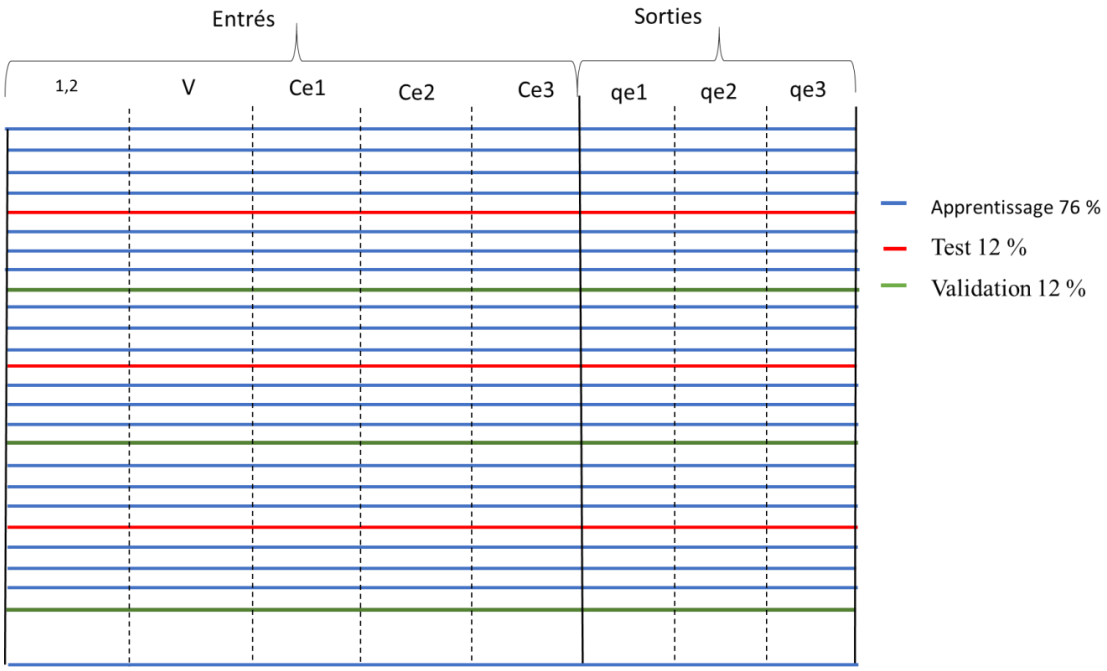


Figure IV.6. Illustration du partage de la phase d'apprentissage, test et de validation.

- Une base d'apprentissage qui permet l'optimisation de l'architecture de RN.
- Une base de test/ validation utilisée pour déterminer les performances prédictives du RN.

Notre base a été divisée d'une manière suivante:

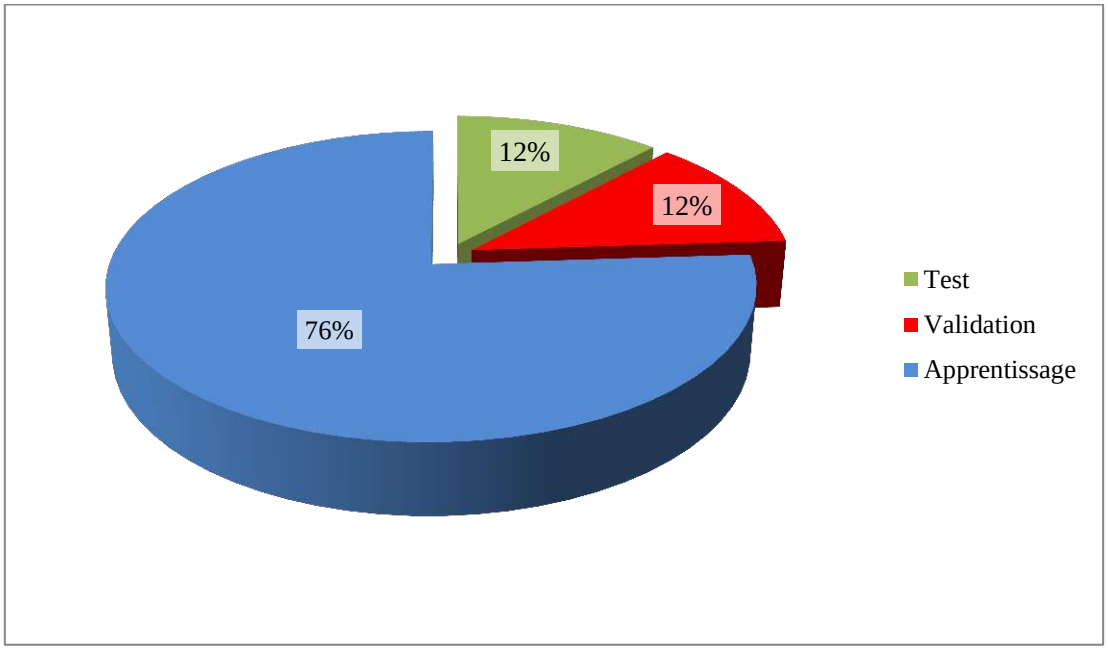


Figure IV.7. Division de la base des données.

IV.3.2. Normalisation des données

Les données sont représentés en huit lignes, correspondant respectivement aux :

{Surface spécifique, V_p, [Ethanol], [Acétone], [Butanol], q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}}.

Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait par colonne, chaque paramètre des entrées et des sorties (x_i) est normalisé (x_{in}) par l'expression (Premnmx de MATLAB) suivante:

$$x_{in} = 2\,\frac{x_i - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} - 1 \qquad \text{(IV.1)}$$

IV.3.3. Dé-normalisation des données

Les valeurs numériques seront tous dé-normalisées afin de représente ces valeurs a son état réelle, chaque paramètre des entrées et des sorties (x_{in}) est transformé (x_i) par l'expression (postmnmx sur MATLAB) :

$$x_i = 0.5 * (x_{in} + 1) * (\max(x_i) - \min(x_i)) + \min(x_i) \qquad \text{(IV.2)}$$

IV.3.4. Chois des paramètres de RNA

Dans notre travail on exploite la technique de RNA, en utilisant le logiciel MATLAB R2009b (programmation) afin de prédire la quantité adsorbée.

L'optimisation de l'architecture du RNA consiste à la détermination :

- Du nombre des neurones dans la couche cachée.
- De la fonction d'activation chaque couche cachée.
- De l'algorithme d'apprentissage, par comparaison des performances des RNA sur la base d'apprentissage, test et validation en termes erreur quadratique moyenne (EQM).

Après la détermination de la meilleure structure neuronale pour la couche cachée, l'architecture du modèle neuronale optimale trouvé [5- (9) -3].

Tableau IV.2. Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composante.

Type du réseau	**FFNN-BP (Fonction *newff de* MATLAB)**	
Couche	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	5	---
Couche cachée	9	Sigmoïde Logarithmique (Fonction ***tansig***)
Couche de sortie	3	Linéaire **(**Fonction ***purelin***)
Algorithme d'apprentissage	BRBP utilisant l'optimisation de Levenberg-Marquardt.	

Le RNA représenté sur la figure (IV.8) a été utilisés pour modéliser la capacité d'adsorption et multi-composante à l'équilibre de chaque composant dans la solution.

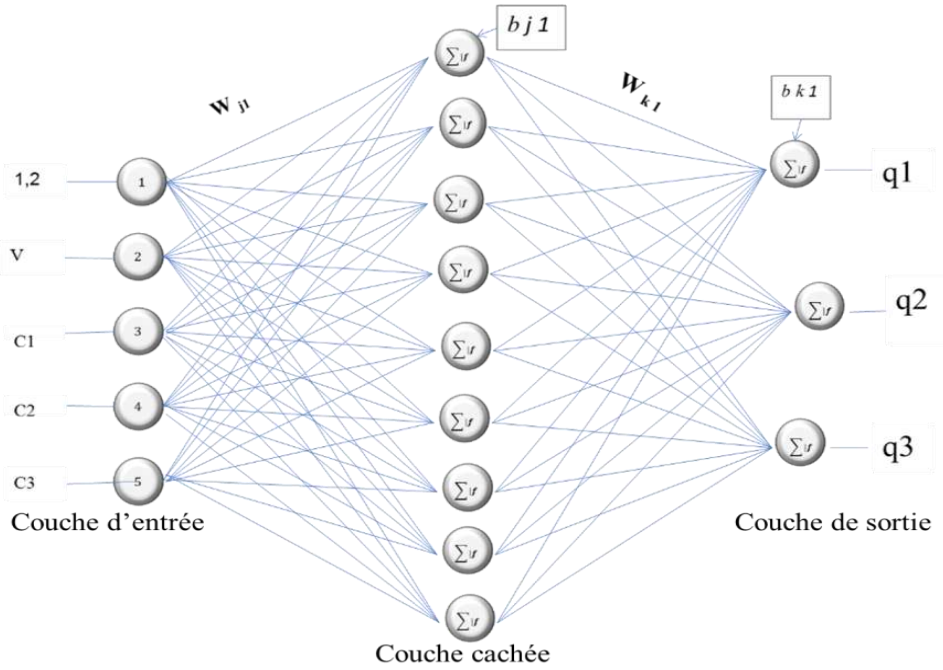


Figure IV.8. Réseau de neurones artificiels de type feedforward.

IV.3.5. Interprétation des résultats

L'analyse des résultats de prédiction de la quantité adsorbée par le RNA optimisé est réalisée à travers le calcul des déviations communément utilisées suivantes:

L'Erreur Quadratique Moyenne (Mean Squar Error) (MSE):

$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(q_{exp} - q_{cal}\right)^2 \qquad \text{(IV.3)}$$

Le coefficient de détermination R^2:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(q_{cal}-q_{exp})^2}{\sum_{i=1}^{N}(q_{exp}-\bar{q}_{exp})^2} \qquad \text{(IV.4)}$$

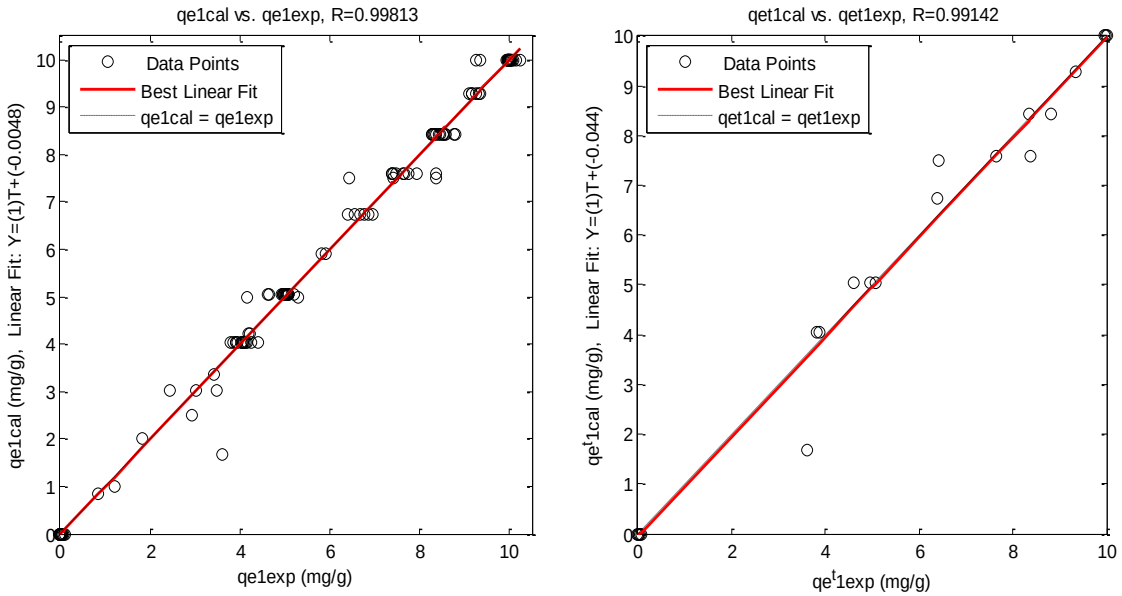
Le coefficient de corrélation R:

$$R = \frac{\sum_{k=1}^{N}(q_{exp}-\bar{q}_{exp})(q_{cal}-\bar{q}_{cal})}{\sqrt{\sum_{k=1}^{N}(q_{exp}-\bar{q}_{exp})^2 \sum_{k=1}^{N}(q_{cal}-\bar{q}_{cal})^2}} \qquad \text{(IV.5)}$$

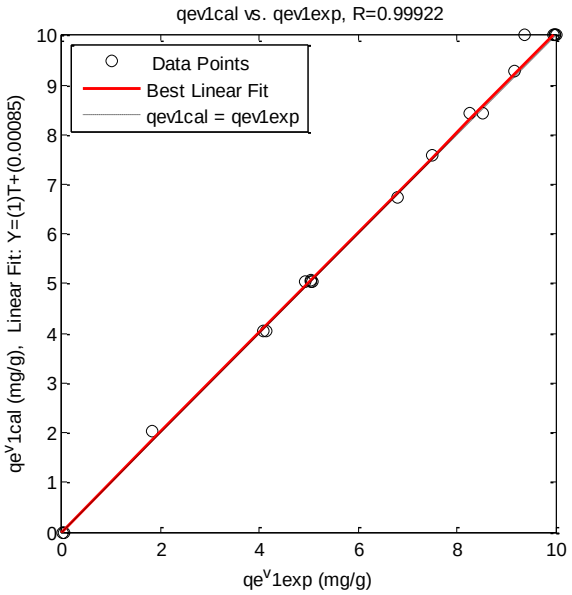
Les résultats obtenus au cours de ces différentes étapes ont permis une meilleure compréhension des mécanismes contrôlant l'adsorption des polluants sélectionnés.

A partir des essais sont réalisée nous avons observé que l'adsorption était un phénomène linéaire pour le système ternaire étudier. Les valeurs trouvés pour la phase de test tel que le coefficient de régression(m) est approchent à la valeur idéale [1.0017, 1.0098, 0.9985], le coefficient de corrélation R [0.9914, 0.9996, 1.0000], le coefficient de détermination R^2 [0.9825, 0.9991, 0.9999] et la valeur de l'erreur quadratique moyenne (EQM) est [0.2393, 0.7457, 0.9805].

Les résultats de performance du model de réseau de neurone établis pour les phases test, validation et total et pour les quantités adsorbées (q_{e1}, q_{e2} et q_{e3}) sont représentés sur les figures (IV.9, 10 et 11) respectivement.

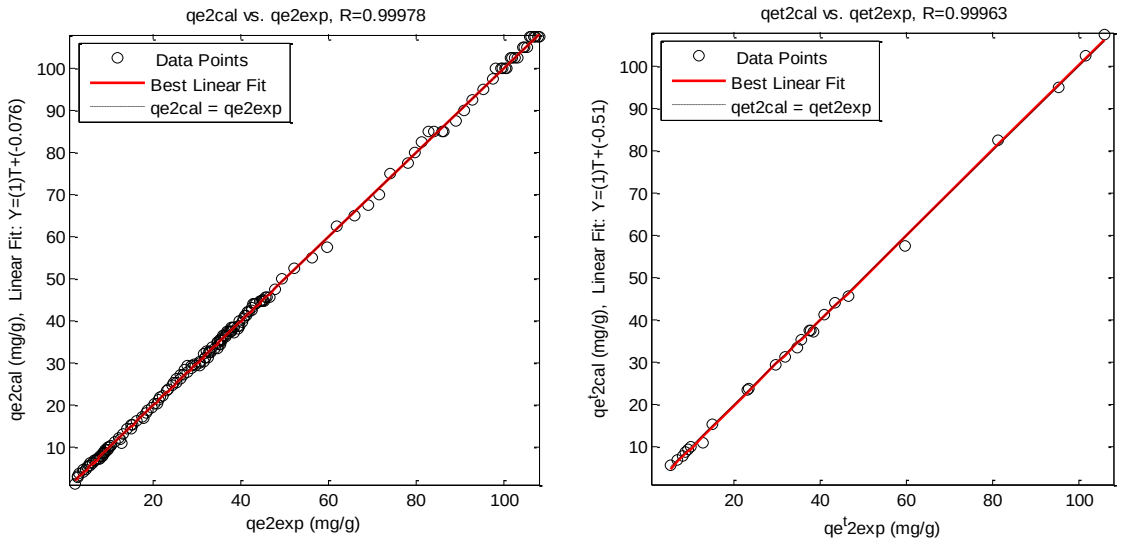


a **b**

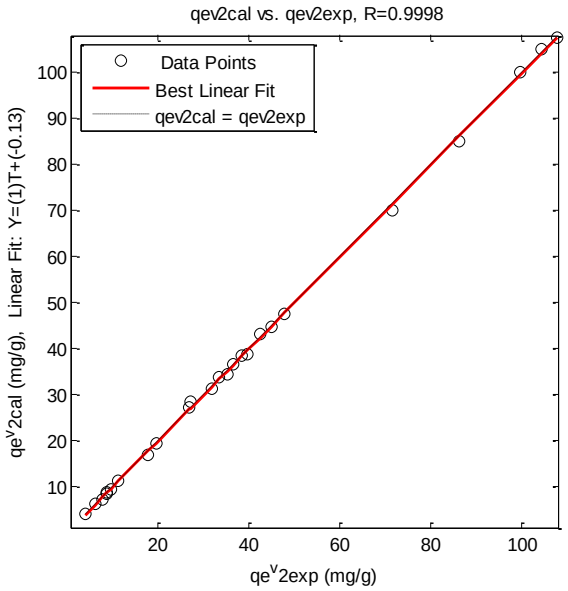


c

Figure IV.9. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 1 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 1 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).

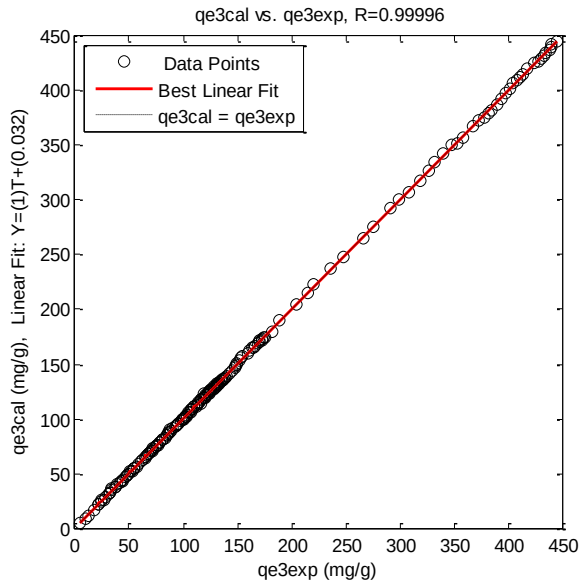


a **b**

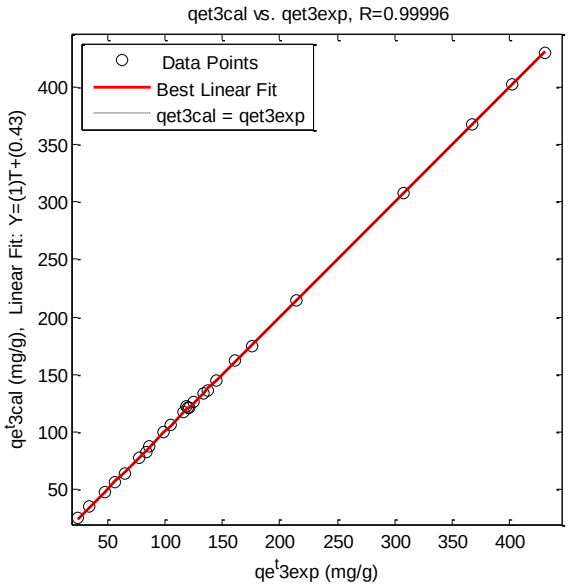


c

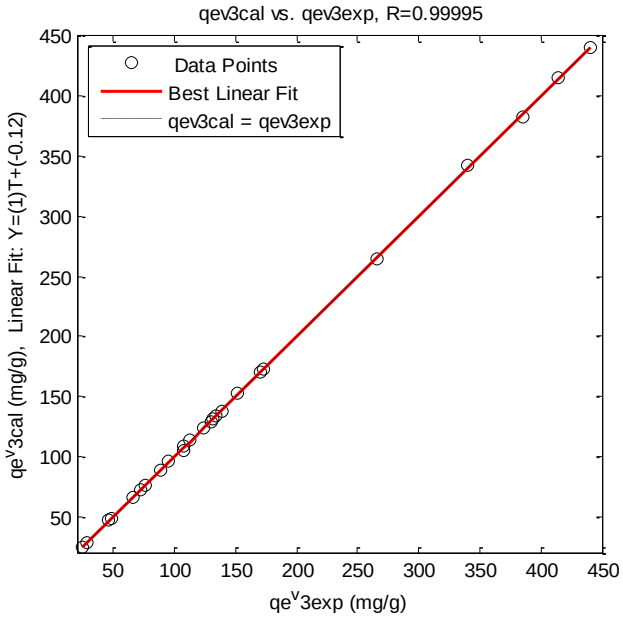
Figure IV.10. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 2 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).



a



b



c

Figure IV.11. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 3 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 3 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).

La figure (IV.9); (sortie q_1) montre les courbes de régressions linéaires de la quantité adsorbée (q_1) calculée par le RNA est optimisé avec la quantité adsorbée (q_1) expérimentale pour les phases test, validation et total avec un vecteur de régression approchant l'idéal [m (la pente), b (l'ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de détermination)] est de (0.9825, 0.9983, 0.9962)].

La figure (IV.10) ; (sortie q_2) montre les courbes de régressions linéaires de la quantité adsorbée (q_2) calculée par le RNA est optimisé avec la quantité adsorbée (q_2) expérimentale pour les phases test, validation et total avec un vecteur de régression approchant l'idéal [m (la pente), b (l'ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de détermination) est de (0.9991, 0.9996, 0.9996)].

Pour la figure IV.11: dépend de la troisième sortie (q_3) cette figure montre que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [m (la pente), b (l'ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de détermination) est de (0.9999, 0.9999, 0.9999)].

Tableau IV.3. Les déférents coefficients et les erreurs obtenus par RNA.

	q_1			q_2			q_3		
	Test	Validation	total	Test	Validation	total	Test	Validation	total
Coefficient de détermination R^2	0.9825	0.9983	0.9962	0.9991	0.9996	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999
Coefficient de corrélation R	0.9914	0.9992	0.9981	0.9996	0.9998	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000
Coefficient de régression m	1.0017	1.0062	1.0010	1.0098	0.9984	1.0009	0.9985	0.9995	0.9998
Constant b	-0.0444	0.0008	-0.0048	-0.5150	-0.1321	-0.0757	0.4316	-0.1172	0.0316
MSE	0.2393	0.0241	0.0536	0.7457	0.4270	0.4124	0.9805	1.2895	1.1099

IV.4. La formule de RNA optimisé

Après l'élaboration du modèle neuronale, les équations du modèle peut être écrite sous la forme suivante (équation IV.5, 6, 7):

$$qe(1) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}\left(w_{ki} \times X_i + b_{hj}\right)\right) + b_{1k}\right)\right) \quad \text{(IV.6)}$$

$$qe(2) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}\left(w_{ki} \times X_i + b_{hj}\right)\right) + b_{2k}\right)\right) \quad \text{(IV.7)}$$

$$qe(3) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}\left(w_{ki} \times X_i + b_{hj}\right)\right) + b_{3k}\right)\right) \quad \text{(IV.8)}$$

Avec **9** est le nombre de neurones dans la couche cachée, **5** est le nombre de neurones dans la couche d'entrée, **3** est le nombre de neurones dans la couche de sortie, w_{kj}, w_{ki} et b_{hj}, b_k sont les poids et les biais de la couche cachée et la couche de sortie respectivement,

$f_h$est la fonction d'activation dans la couche cachée "tansig",f_R est la fonction d'activation de la couche de sortie "purelin".

Les tableaux de récapitulent les poids et les biais de la couches cachées du réseau de neurones :

Tableau IV.4. Les poids et les biais de la couche cachée d'entrée.

w1	w2	w3	w4	w5	b
1.5138	-4.4792	-1.5785	-0.1373	-1.0270	-3.7364
-0.6104	0.2158	-0.3723	0.3582	2.3056	3.1133
6.0203	0.5097	-3.0319	5.8816	2.4024	-1.5080
0.3422	-0.1434	0.0696	-0.1019	0.0998	-0.2530
-1.5946	2.9970	-5.6025	3.3553	0.3354	-1.1723
-3.0503	0.0043	4.6623	-2.4929	-0.6526	-2.7780
0.0936	-4.4262	-1.6200	5.6119	-2.9008	-3.6654
1.0436	-2.7993	0.7033	-3.5277	1.5195	1.2877
-0.4125	-0.2518	-2.7502	1.7612	0.0695	-0.6471

Tableau IV.5. Les poids et les biais de la couche de sortie.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	b
q_1	0.6923	3.6603	-1.4200	0.0566	0.3537	-1.9078	1.2299	0.0538	-3.2456	-4.0211
q_2	0.0915	1.2282	0.3270	0.9311	0.0704	-0.1039	0.3139	-0.2175	-0.2731	-0.6460
q_3	-0.0831	2.6860	-0.2452	3.1578	0.0207	-0.0728	-0.0178	-0.1212	-0.0819	-1.8264

IV.5. Interface graphique

Pour apporter plus de souplesse d'utilisation du modèle de RNA, on a élaboré une interface graphique qui permet de calculer la quantité adsorbée en fonction des paramètres opératoires sans savoir la connaissance; soit sur le phénomène physique; soit sur la méthode de modélisation.

La figure (IV.12) représente l'interface graphique de notre modèle:



Figure IV.12. L'interface graphique.

IV.6.Conclusion

Après la modélisation du système d'adsorption ternaire par RNA, nous avons observés que le coefficient de régression (m) est proche à la valeur idéale [1.0010, 1.0009, 0.9998], le coefficient de corrélation [R=0.9981, 0.9998, 1.0000], coefficient de détermination [0.9962, 0.9996, 0.9999] et la valeur de l'erreur MSE est de [0.0536, 0.4124, 1.1099].

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de notre travail est la modélisation de l'adsorption multicomposants de différentes adsorbats (acétone, butanol, éthanol) sur différents adsorbants (la résine KA-I, Amberlite XA-D4, Amberlite XA-D7 et Zéolite Y) en utilisant la méthodologie des réseaux de neurones artificiels.

Cette modélisation s'articule sur l'élaboration d'un programme sur MatLab®, qui comporte trois étapes d'optimisation:

1. **Optimisation des paramètres fondamentaux:**
   - Les fonctions d'activation pour chaque couche: le choix est porté sur la fonction Tansig pour la couche cachée et la fonction Purelin pour la couche de sortie.
2. **Les algorithmes d'apprentissage:** l'algorithme de "Levenberg–Marquardt; donne le résultat les plus performants.
3. **Fonctions de normalisation:** Une seule fonction de normalisation été testé est adopté, cette dernière normalise la base de données entre -1 et 1 est programmé sous Matlab sous le nom premnmx.
4. **Optimisation d'autres paramètres:**
   - Le nombre de neurones dans chaque couche cachée : neuf (09) neurones dans la couche cachée donne le meilleur résultat parmi le nombre de neurones testés (de 05 à 10).
   - Le nombre d'itération (epochs): le test de 1000 itérations représente le meilleur résultat parmi le nombre itérations testées (1000, 2000).
   - Le RNA optimisé a été obtenu avec une EQM de 0.2393, 0.7457, 0.9805 et un coefficient de détermination de 0.9825, 0.9991, 0.9999 pour la phase de test et pour les trois sorties q_{e1}, q_{e2} et q_{e3} respectivement.

Les résultats trouvés montrent la robustesse du modèle établi.

Références bibliographiques

- Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE," indicateurs environnementaux pour l'agriculture" volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, (2001).
- Adrar I, "Utilisation des noyaux de dattes pour l'élimination des ions fe^{2+} en solution aqueuse", Mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, (2016).
- Allen S.J, Mchey G, Khander K.Y.H. "Opération adsorption for basic dyes into lignite", J.Chemical, (1989).
- Amel K, " Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane ", (2012)
- Auras, R., B. HARTE, and S. Selke, "An Overview of Polylactides as PackagingMaterials.Macromolcular Bioscience", p. 835–864, (2004).
- Ayral C, "Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif", thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2009).
- Babakhouya N, "Récupération des métaux lourds par des adsorbants naturels", Mémoire de magister, Université M'hamed BOUGARA de Boumerdès, (2009-2010).
- Barriuso E, Calvet R, Schiavon M, Soulas G, "Les pesticides et les polluants organiques des sols", Paris, (1996).
- Beyram T, "Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc) ", Université Pierre et Marie Curie-, Français (2012).
- Boucheseiche C, Cremille E, Pelte T, Pojer K, "Pollution toxique et écotoxicologique : notions de base". Guide technique N°7. Agence de l'Eau Rhone Mediterranee et Corse, Montpellier (France), (2002).
- Boukhalfa N, "Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac", Mémoire de magister, Université de Ferhat Abbas de Setif-1-Algérie, (2014).
- Boulkrah H, "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants", Mémoire de magister, Université du 20 août 1955 Skikda d'Algérie, (2008).

Boumesrane A, Bounour O, " L'élimination des polluants industriels par l'adsorption sur charbon actif et par la dégradation photocatalytique (TiO2/UV), "Mémoire master académique, Université KASDI Merbah de Ouargla, (2015).

- Bourneuf S, "Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles", Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (2015).
- Bouziane N, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole Par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre", Mémoire de magister, Université MENTOURI de Constantine, (2007).
- Calvet R, "Le sol propriétés et fonction. tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces", Edition France Agricole, (2003).
- Calvet R, Terce M, Arvieu J.C. Ann. Agron 31, 385-427, (1980).
- Chakravorti R, " Pore and solid Diffusion Models for Fixed Bed Adsorbers ", (1874).
- Chassin P, Baize D, Cambier PH, Sterckeman T, "Les éléments traces métalliques et la qualité des sols : impact a moyen et à long terme. Forum le sol un patrimoine menace", France, (1996).
- Chawki D, "Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles", Thèse de doctorat, Université Mohamed KHIDER de Biskra, (2014)
- Cheknane M, "Adsorption compétitive de couple de métaux sur des grains a base d'argile pontée au fer et de gluten", Mémoire de magister, Université de Blida 1, (2016-2017).
- Chelmouh D, Mebrek F, "Etude de l'adsorption compétitive des composés organiques", Mémoire de master; Université YAHIA FARES de Medea, (2015-2016).
- Crittenden J.C., Waber W.J. "Apredictive Model for Desing of Fixed-Bed Adsorbers", Journal of Environmental Engineering, V.104, pp. 185-197, (1978).
- Crosinier J, "Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales, influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation rehumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol". Thèse de Doctorat. Université de Claude Bernard - Lyon I, France, (1999).
- Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte " La Streptomyces Rimosus ", Ecole nationale polytechnique-ENP, (2007).

- Delmon B, Barret p, Perrin R, Moulay S, Monteil V, " La cinétique en phase", (2015). hétérogène[wwwdocument].URLhttp://uqac.ca/chimie_ens/Cinetique_chimique/CHAP_12.html (accessed 3.5.17). (2015).
- Djebbar M, "Argile de Maghnia, purification et adsorption des polluants", Thèse de doctorat, Université d'Oran, (2013-2014).
- Douadi M, Medakene A "Etude de l'adsorption d'une eau polluée par des hydrocarbures sur charbon actif ", Mémoire de MASTER ACADEMIQUE Université KASDI Merbah de Ouargla, (2017).
- Dubrisay R, "Phénomènes colloïdaux", (1949).
- Eckenfelder W, "Gestion des eaux usées urbaines et industrielles, technique et documentation", lavoisier Paris, 120, Edition (1982).
- Edeline F, "L'épuration physico-chimique des eaux : Théorie et technologie", (1992).
- Eshighi malayr B, "Décontamination des sols contenant des métaux lourds a l'aide de plantes et de microorganismes". Thèse de Doctorat. Université de Nancy1, France, (1995).
- Garcia Galdo J, Jauregui Haza U, "Análisis de los modelos para describir el equilibrio de adsorción on sitemas cromatográficos" Revista Facultad de Ingenieriá 23, 55-70, (2001).
- Gros Claude G, "L'eau usage et polluants", tome 2, (1999).
- Guesmia S, "L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite", Mémoire de master, Université Mohamed KHIDER de Biskra, (2015).
- Ibrir A, Ouldkhaoua H, "Modélisation neuronale et empirique de l'adsorption d'un système multi-composants", Mémoire de master, Université de Medea, (2016-2017).
- Jeannot R, Lemiere B, Chiron S, Augustin F, Darmendrail D, "Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollues", Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement, France, (2000).
- Koller E "Traitement de pollutions industrielles ", (2004).
- Manole Creangã C, "Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) ", Thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- Marianne M, "Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire". Université de Perpignan, Français, (2015).

- Merian E, "Metals and their compounds in the environment: occurrence, analysis and biological relevance", Allemagne (1991).
- Meroufel B, "Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de calotropis procera et noyaux de dattes", Thèse de doctorat, Université de Lorraine, (2015).
- Miquel M, " Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques", France, (2001).
- Niloofar A, Handan T et Jules T, "Multicomponent adsorption modeling: isotherms for ABE model solutions using activated carbon F-400", Springer Science+Business Media New York, (2016).
- Nowak B, Pająk J, Drozd-Bratkowicz M, Rymarz G, " Biodeterior, Biodegrad, Vol. 65, 757-767", (2011).
- Péan S, "The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee ", (1965).
- Péan S, "Effets des polluants organiques persistants sur le comportement des poissons", Sciences agricoles. Université de La Rochelle, Français, (2012).
- Quinones I, Guiochon G, "Derivation and application of a Jovanovic-Freundlich isotherm model for single-component adsorption on heterogeneous surface", J Colloid and Interf, Sc, 183, 57-67, (1996).
- R. Colas, La pollution des eaux, P U F, Paris 4éme édition, (1977).
- Raganati F, Procentese A, Olivieri G, Russo M.E, Salatino P et Marzocchella A, " Bio-butanol separation by adsorption on various materials: Assessment of isotherms and effects of other ABE-fermentation compounds", Tecchio 80, 80125 Napoli, Italy, (2017).
- Robe L, "Opération unitaire (Adsorption). Technique d'ingénieur", (1989).
- Saffarionpour S, Mendez Sevillano D, Van der Wielen L A.M, T. Noordman R, Brouwer E et Ottens M, "Selective adsorption of flavor-active components on hydrophobicresins", The Netherlands, (2016).
- Sedira N, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes", Mémoire de magister, Université Mohamed Chérif MASSAADIA de Souk-Ahras, (2012-2013).

- Sontheimer H., Crittenden J.C., Summer R.S. "Activated Carbon for Water Treatment", nd édition, Karlsruhe, DVGW-Forschungsstelle. Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. FIELD Full Journal Title: Journal of the American, (1988).
- Tamez Uddin M, Akhtarul I, Shaheen M, Rukanuzzaman Md, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Journal of Hazardous Materials 164, 53–60 (2009).
- Terchi S, "Adsorption du bore en solution aqueuse essais de dépollution", Mémoire de magister, Université MENTOURI de Constantine, (2009).
- Touzet C, "Les réseaux de neurones artificiels: introduction au connexionnisme", (1992).
- Trombetta M, Busca G, Rossini S, Piccoli V, Cornaro U, Guercio A, Catani R, Willey R.J, Catal J. 581–596, (1998).
- www.inrs.fr/fichetox, consulté le 18/03/ 2018.
- Xiaoqing L, Jinglan W, Xiaohong J, Jiansheng F, Renjie L, Qingshi W, Wenbin Q, Dong L, Xiaochun C and Yong C, Jingjing X, Jianxin B et Hanjie Y, " Selective separation of Biobutanol from Acetone–Butanol–Ethanol fermentation broth by means of sorption methodology based on a novel macroporous resin", American Institute of chemical Engineers, (2012).
- Yahiaoui N, "Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif", Mémoire de magister, Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, (2012).
- Yu L, Wenzhong Z et Thomas J, " Pinnavaia, Angew. Chem ", 1255-1258, (2001).

Annexe

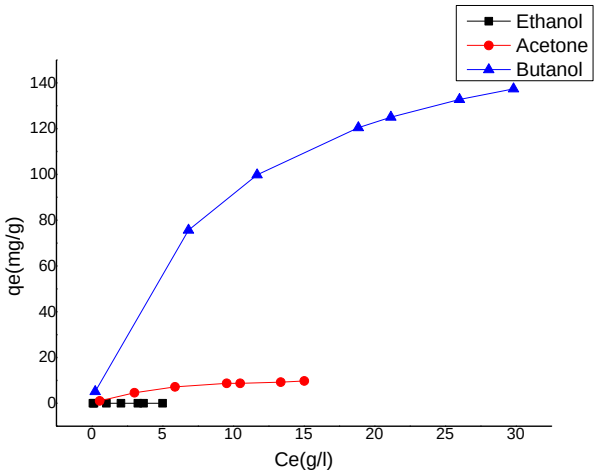


Figure IV.2. Adsorption compétitive de (ABE) sur résine KA-I, (Xiaoqing et al ,2012).

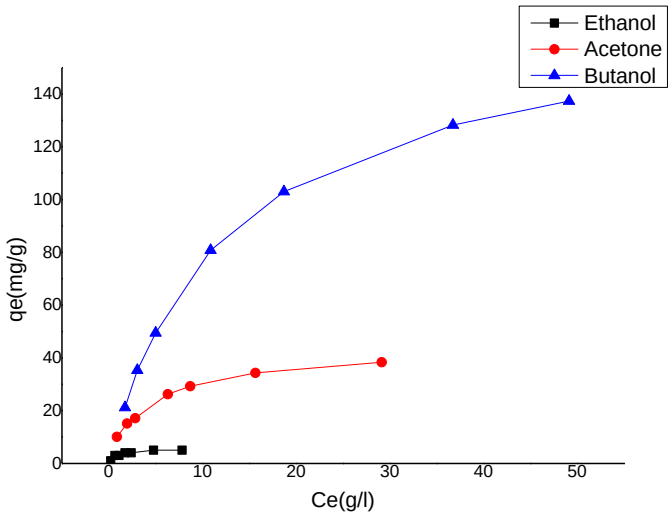


Figure IV.3. Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-4, (Raganati et al ,2017).

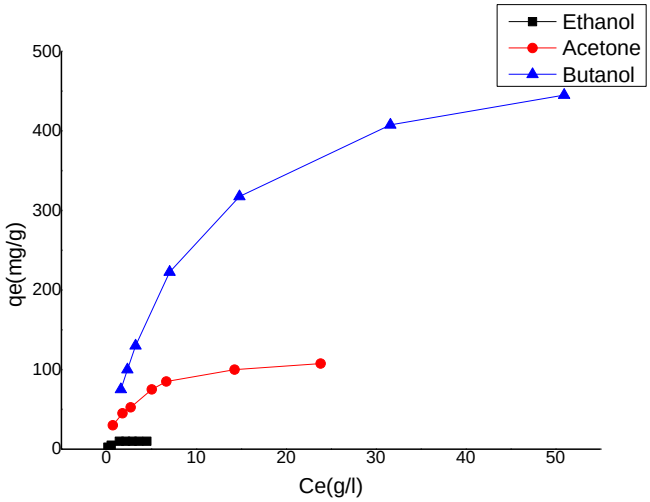


Figure IV.4. Adsorption compétitive de (ABE) sur Amberlite XAD-7, (Raganati et al ,2017).

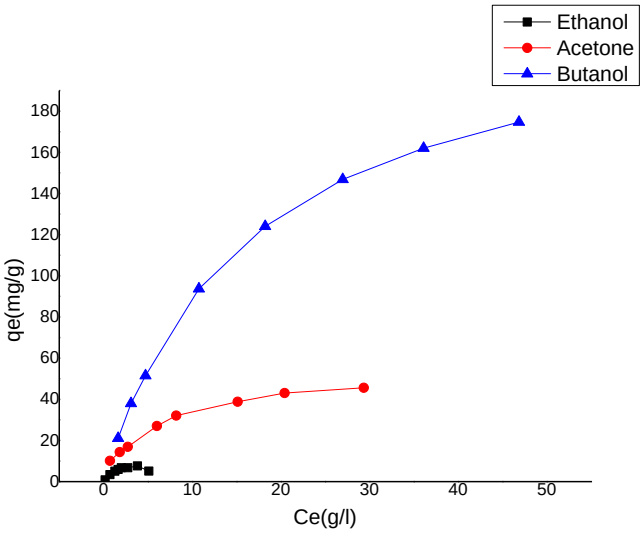
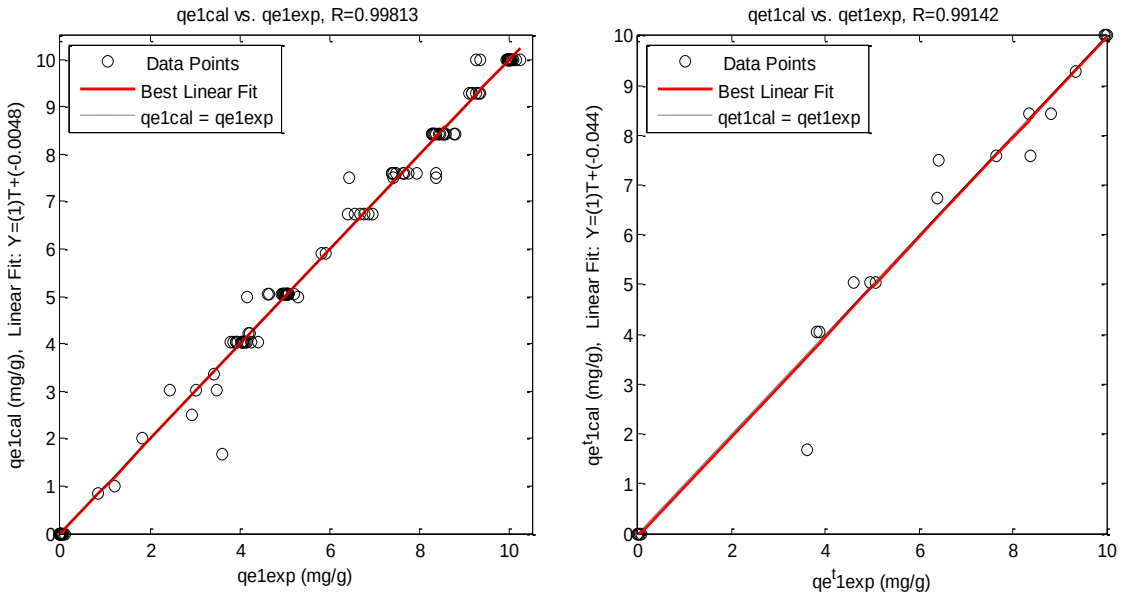
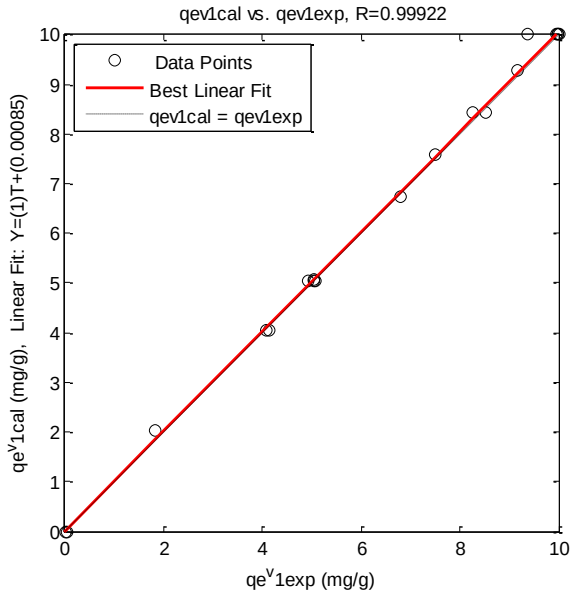


Figure IV.5. Adsorption compétitive de (ABE) sur Zéolite Y, (Raganati et al ,2017).



a **b**



c

Figure IV.9. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 1 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 1 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).

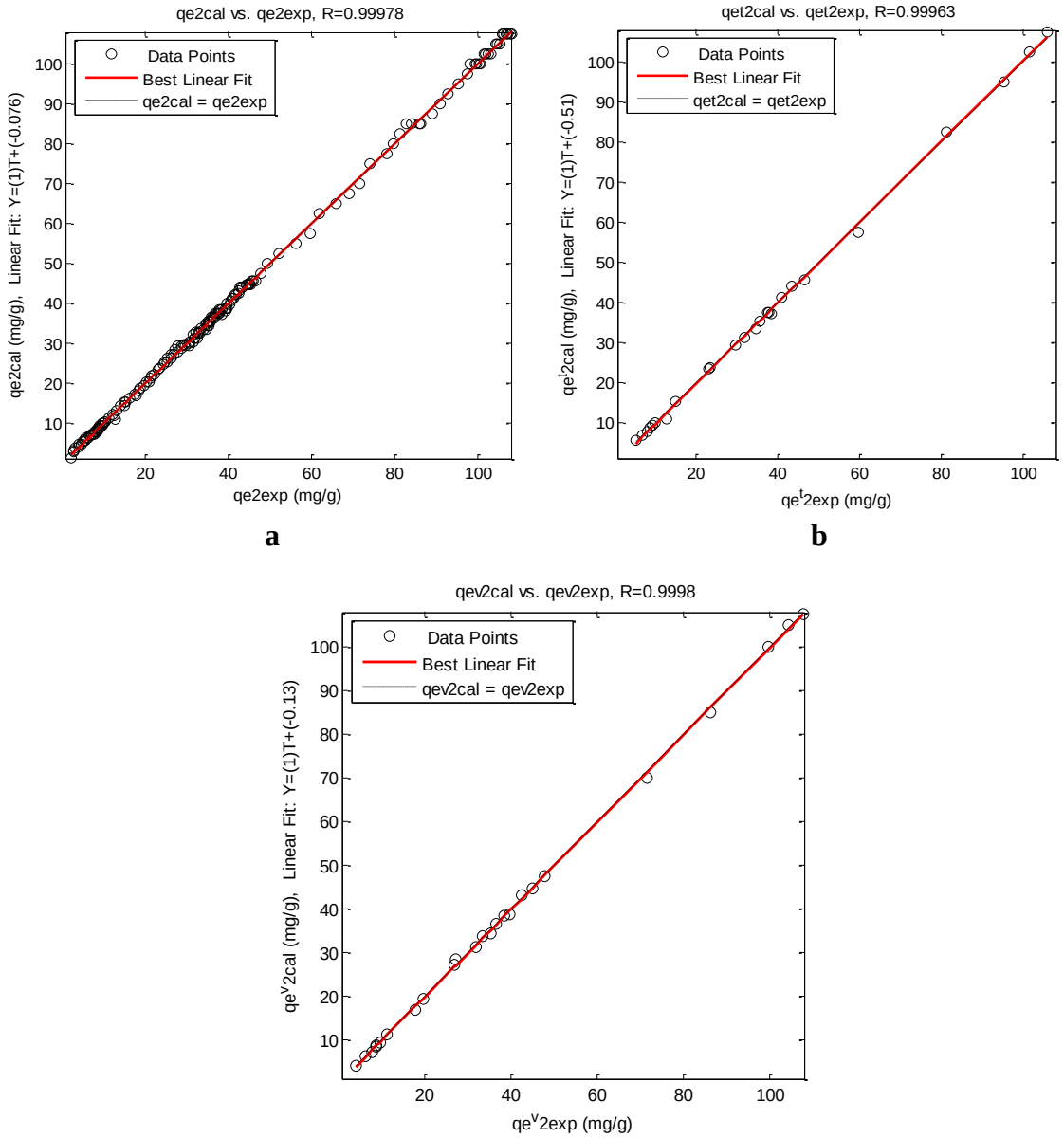


Figure IV.10. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 2 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).

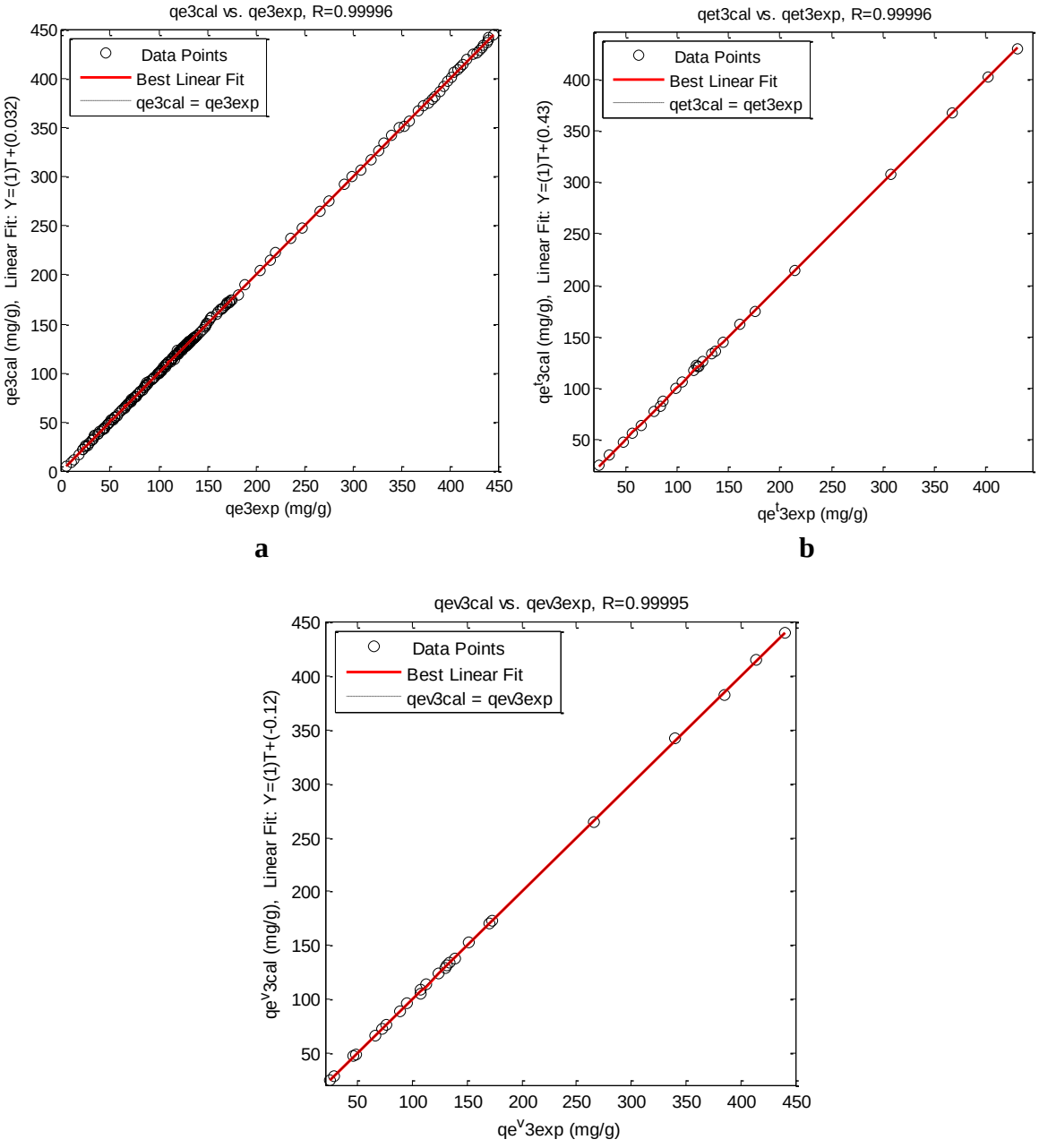


Figure IV.11. Courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 3 calculée par le RNA optimisé avec la quantité adsorbée 3 expérimentale pour les phases : **a** (total), **b** (test) et **c** (validation).