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

UNIVERSITE YAHIA FARÈS DE MEDEA
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

M^me^. YETTOU Amina

Ingénieur en Génie des Procédés : Université de Médéa, Algérie
Magister en Chimie organique appliquée : Université de Djelfa, Algérie

En vue de l'obtention du titre de Doctorat en Science en Génie des Procédés

Thème

Modélisation de l'adsorption multi-composants. Etude comparative.

Soutenue le 22/05/2021 devant le jury composé de :

M. S. RAHAL	Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Président
M. H. ALI AGHA	Maitre de Conférences A, Université de Béjaia	Examinateur
M. A. ABDALLAH EL HADJ	Maitre de Conférences A, Université de Blida 1	Examinateur
M. A. AZIZI	Maitre de Conférences A, Université de Laghouat	Examinateur
M. M. LAIDI	Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Directeur de thèse
M. S. HANINI	Professeur, Université de Médéa	Co-Directeur de thèse

Dédicaces

***A** mes chers parents,*

***A** mon mari,*

***A** mes enfants,*

***A** mes sœurs et mes frères,*

***A** mes nièces et neveux,*

***A** toute ma famille,*

***A** tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

Remerciements et gratitude

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

J'adresse mes remerciements à Monsieur LAIDI Maamar, Maître de Conférences (A) à l'université de Médéa, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Monsieur HANINI Salah, Professeur à l'université de Médéa, pour avoir co-encadré ce travail. Je vous remercie pour votre gentillesse et votre soutien permanent. Il m'a toujours offert son soutien. Son savoir-faire, mais surtout il était toujours présent à tout moment et il a bien veillé pour le bon déroulement de ce travail.

Je suis très reconnaissant envers les membres du jury : Docteur S. RAHAL (UYF de Médéa), Docteur H. ALI AGHA (UAM de Béjaia), Docteur A. ABDALLAH ELHADJ (USDB1 de Blida), Docteur A. AZIZI (UAT de Laghouat) qui me font le plaisir d'examiner ce travail et de participer à ma soutenance de thèse.

Merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant ces années de recherche. Je ne peux conclure sans un mot de remerciement à tous mes collègues

Résumé : Modélisation de l'adsorption multi-composants.

Etude comparative.

La présence de métaux lourds dans les eaux usées et effluents industriels augmente ce qui conduit à un déséquilibre écologique. La solution de ce problème est de trouver une technique meilleure et plus efficace pour séparer ces contaminants (multi-métal) 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 (multi-métal) 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 de divers adsorbats sur différents adsorbants. Trois modèles ont été appliqués à savoir : les réseaux de neurones artificiels (RNA), machines à vecteurs de support (SVM), machine à vecteur de support moindre carré (LS-SVM), afin de prédire la quantité adsorbée de chaque ion.

Cette étude regroupe deux contributions dont la première en utilisant les modèles RNA, SVM et LS-SVM. capablent de prédire les quantités adsorbées des métaux lourds pour un système ternaire. Les résultats montrent que le réseau neuronal statique optimisé a été trouvé avec une structure de {8-6-3}, fonction d'activation sigmoïde tangente pour le caché et le linéaire pour la couche de sortie, algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt. Le meilleur RNA a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2 = [0,9960, 0,9957, 0,9958] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1,4898, 0,1780, 0,1912] pour les trois sorties de l'ensemble de données global. Le modèle de machine à vecteur de support moindre carré optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0,9964, 0,9969, 0,9939] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1,3571, 0,1364, 0,2826] pour les trois sorties de l'ensemble de données global. Le modèle de machine à vecteur de support optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0,9977, 0,9955, 0,9989] et une erreur quadratique moyenne EQM= [0,8983, 0,1957, 0,0482] pour les trois sorties et pour l'ensemble de données global. Les résultats obtenus ont montré que les trois modèles présentent de bonnes aptitudes pour prédire les quantités adsorbées, même si une légère préférence va pour le modèle SVM.

Dans la deuxième contribution nous avons modélisé le phénomène de l'adsorption multi-composants des métaux lourds en utilisant la méthode SVM. Les résultats montrent que la performance de ce modèle été validée sur des données réelles et en employant quelques critères statistiques tels que EQM= [1.136, 0.694, 3.362], EAM= [0.547,0.478, 2.135] et R^2= [0.9963, 0.9963, 0.9963], les résultats montrent que ce modèle est capable de prédire les trois quantités adsorbées avec de très grande précision.

Mots-clés: Adsorption multi-composants, métaux lourds, réseaux de neurones artificiels RNA, machines à vecteurs de support SVM, machine à vecteur de support moindre carré LS-SVM.

ملخص

نمذجة الامتزاز متعدد المكونات. تحليل مقارن

يزداد وجود المعادن الثقيلة في مياه الصرف الصحي والنفايات الصناعية السائلة ، مما يؤدي إلى اختلال التوازن البيئي. الحل لهذه المشكلة هو إيجاد تقنية أفضل وأكثر كفاءة لفصل هذه الملوثات (متعددة المعادن) من مياه الصرف الصحي. أكثر تقنيات الفصل استخدامًا هي طريقة الامتزاز نظرًا لتكلفتها المنخفضة وقلة صيانتها.

الهدف من هذا العمل هو نمذجة نظام الامتزاز الثلاثي (متعدد المعادن) باستخدام نماذج تعتمد على الذكاء الاصطناعي. في هذا العمل تم جمع قاعدة البيانات من الوثائق العلمية التي تحتوي على حركية الامتزاز لمختلف الممتزات على الممتزات المختلفة. تم تطبيق ثلاثة نماذج وهي: الشبكات العصبية الاصطناعية (RNA) ، شعاع الدعم الآلي (SVM). ، شعاع الدعم الآلي الأقل تربيع (LS-SVM) ، من أجل التنبؤ بالكمية الممتصة لكل أيون.

تجمع هذه الدراسة بين مساهمتين، الأولى باستخدام نماذج SVM, LS-SVM, RNA.قادرة على التنبؤ بالكميات المقدمة من المعادن الثقيلة لنظام ثلاثي، أظهرت النتائج انه تم العثور على الشبكة العصبية الثابتة ببنية (8-6-3)، وظيفة التنشيط السيني المماسية للطبقة المخفية والخطية للطبقة المخرجة،باستخدام خوارزمية التعلم Levenberg-Marquardt حيث ثم العثور على أفضل RNA مع معامل التحديد R^2= [0.9960,0.9957,0.9958] وجذر متوسط الخطأ التربيعي EQM=[1.4898,0.1780,0.1912] للمخرجات الثلاثة لمجموعة البيانات الإجمالية، ثم العثور على نموذج شعاع الدعم الآلي الأقل تربيع المحسن بمعامل تحديد R^2=[0.9964 ,0.9969,0.9939] وجذر متوسط مربع خطأ EQM= [1.3571,0.1364,0.2826] لمخرجات الثلاثة لمجموعة البيانات الإجمالية، ثم العثور على نموذج شعاع الدعم الآلي المحسن بمعامل تحديد ,[0.9977, 0.9955, 0.9989] =R^2 وخطأ مربع متوسط الجذر EQM= [0.8983,0.1957,0.0482] لجميع المخرجات الثلاثة ومجموعة البيانات الإجمالية.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن النماذج الثلاثة تقدم قدرات جيدة للتنبؤ بالكميات الممتصة حتى إذا كان التفضيل البسيط ينطبق على نموذج SVM .

وفي المساهمة الثانية قمنا بنمذجة ظاهرة امتصاص المعادن الثقيلة متعدد المكونات باستخدام طريقة SVM، أظهرت النتائج أنه تم التحقق من صحة أداء هذا النموذج على بيانات حقيقية وباستخدام بعض المعايير الإحصائية مثل: EQM= [1.136,0.694,3.362] وEAM=[0.547,0.478,2.135] و R^2=[0.9963,0.9963,0.9963] وأظهرت النتائج أن هذا النموذج قادر على التنبؤ بالكميات الثلاثة الممتصة بدقة عالية جدا.

الكلمات الدالة : امتزاز متعدد المكونات،المعادن الثقيلة، الشبكات العصبية الاصطناعية RNA ، شعاع الدعم الآليSVM ، شعاع الدعم الآلي الأقل تربيع LS-SVM .

Abstract: Multicomponent adsorption modeling. Comparative analysis.

The presence of heavy metals 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 (multimetal) 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 (multimetal) 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. Four models were applied namely: artificial neural networks (ANN), Support Vector machine (SVM), Least Square Support Vector machine (LS-SVM), in order to predict the adsorbed amount of each ion.

This study brings together two contributions, the first of which using the ANN, SVM and LS-SVM models capable of predicting the adsorbed quantities of heavy metals for a ternary system. The results show that the optimized static neural network was found with a structure of {8-6-3}, tangent sigmoid activation function for the hidden and linear for the output layer, Levenberg-Marquardt learning algorithm. The best ANN was found with a coefficient of determination R^2 = [0.9960, 0.9957, 0.9958] and a root mean square error (MSE) = [1.4898, 0.1780, 0.1912] for the three outputs of the overall data set.The optimized least squares support vector regression model was found with a coefficient of determination R^2= [0.9964, 0.9969, 0.9939] and a mean squared error MSE= [1.3571,0. 1364, 0.2826] for the three outputs of the global dataset The optimized support vector regression model was found with a coefficient of determination R^2 = [0.9977, 0.9955, 0.9989] and a root mean square error MSE = [0.8983, 0.1957, 0.0482] for all three outputs and for the overall data set. The results obtained showed that the three models present good aptitudes for predicting the adsorbed quantities, even if a slight preference goes for the SVM model.

In the second contribution, we modeled the phenomenon of multi-component adsorption of heavy metals using the SVM method. The results show that MSE= [1.136, 0.694, 3.362], EAM= [0.547, 0.478, 2.135] and R^2= [0.9963, 0.9963, 0.9963], the results show that this model is able to predict the three adsorbed quantities with very high precision.

Keywords: Multicomponent adsorption, heavy metals, artificial neural networks ANN, support vector machine SVM, least-square support vector machine LS-SVM,

Abréviations

AN	Artificiel Neurone.
BET	Brunauer, Emmet et Teller.
CA	Charbon Actif.
CAP	Charbon Actif en Poudre.
CAG	Charbon Actif en Grain.
IH	Entrée –cachée (Input-Hidden).
L-M	Levenderg-marquardt.
LS-SVR	Régression à vecteur de support à moindre carré (Least Square Support Vector Régression).
EQM	Erreur quadratique moyenne (Mean Square Error).
N	Niveau d'activation du neurone.
R	Coefficient de Régression.
R^2	Coefficient de détermination.
SVR	Régression à Vecteur du Support (Support Vector Régression).
pH	Potentiel Hydrogène.
ppm	Parties par millions.
RNA	Réseau de Neurone Artificiel.
RNSO	Réseau de Neurone Statistique Optimale.
W	Le carré de la norme du vecteur de poids d'un modèle SVR.
MAE	Erreur absolue moyenne
MPE	Erreur prédictive du modèle (%)
RMSE	Racine de l'erreur quadratique moyenne
SEP	Erreur standard de prédiction (%)
RPD	Écart type de la valeur résiduelle
Ce	Concentration à l'équilibre
ER	Erreur relative

r	Facteur de pertinence
EAM	Erreur absolue moyenne
MLP	Multi-layer perception
IC	Intelligence computationnelle
REQM	Racine de l'erreur quadratique moyenne
ERAM	Erreur relative absolue moyenne

Nomenclatures et symboles

b_T et A_T	Constantes de l'isotherme de Temkin.
C	Concentration d'adsorbant dans la phase liquide à l'équilibre.
C_0	Concentration initiale en polluant dans la solution.
C_e	Concentration de l'adsorbât à l'équilibre.
C_i, C_j	Concentrations des espèces i et j à l'équilibre.
C_R	Concentration résiduelle à l'équilibre.
E	Énergie moyenne d'adsorption.
K	Constante liée à l'énergie d'adsorption.
K_E	Constante d'équilibre d'Elovich.
K_F	Constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption.
K_L	Constante de Langmuir.
K_λ	Constante ne dépendant que de la longueur d'onde et de la nature de la solution.
K_T, m_T	Constante d'équilibre et l'exposant du modèle de Toth.
M	Masse de l'adsorbant.
N	Constante déduite du modèle de Freundlich.
q_e	Quantité du polluant adsorbée par gramme d'adsorbant.
Q_i	Capacité d'adsorption pour chaque espèce i.
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption.
S_m	La surface spécifique d'un adsorbant.
T	Température.
K(x, x')	Fonction noyau.
b	Biais d'un modèle linéaire.
d	Degré d'un noyau polynomial.
F	Ensemble de fonctions de X dans Y.
$F_{\mathcal{L}}$	Classe des fonctions linéaires f de X dans $\mathbb{R}$.
H	Ensemble des hyperplans h définis par les fonctions de $F_{\mathcal{L}}$.

K (., .)	Fonction noyau.
w	Vecteur de poids d'un modèle SVM.
a_i, β_i	Multiplicateur de Lagrange.
γ	Marge d'un modèle SVM.
Δ	Opérateur désignant le calcul de la variation.
δ	Probabilité de confiance sur le majorant de l'erreur de généralisation.
Λ	Ensemble des combinaisons linéaires contraintes des vecteurs supports.
μ	Moyenne d'une variable aléatoire.
σ	Largeur de la bande d'un noyau gaussien.
∂	Opérateur de dérivation partielle.
$\|\|.\|\|$	Norme euclidienne.
$\langle .\times. \rangle$	Poduit scalaire standard.

Liste des figures

Figure	*Titre de la figure*	*Page*
	Chapitre II	
Figure II.1	Phénomènes d'échange au niveau de la zone intermédiaire solide–solution	24
Figure II.2	Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide	25
Figure II.3	Représentation schématique de l'adsorption et l'arrangement des couches d'adsorbat en monocouche, et multicouches	27
Figure II.4	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	29
Figure II.5	Classification d'isothermes selon BDDT	33
	Chapitre III	
Figure III.1	Anatomie d'un neurone biologique	46
Figure III.2	Neurone formel.	47
Figure III.3	Fonction binaire à seuil	48
Figure III.4	Fonction identité	49
Figure III.5	Fonction linéaire à seuil	49
Figure III.6	Fonction sigmoïde exponentielle	50
Figure III.7	Fonction sigmoïde tangentielle	50
Figure III.8	Fonction gaussienne	51
Figure III.9	Réseau multicouche.	52
Figure III.10	Réseau à connexions locales.	53
Figure III.11	Réseau à connexions récurrentes	53
Figure III.12	Réseau à connexion complexe.	53
Figure III.13	Perceptron multicouche.	55
Figure III.14	Organigramme de la synthèse d'un modèle neuronal.	57
Figure III.15	Système d'inférence floue.	59
Figure III.16	Principe du système neuro-flou	59
Figure III.17	L'Architecture de l'ANFIS.	60
Figure III.18	Les paramètres de la fonction de perte pour un SVM linéaire.	65
Figure III.19	Architecture d'une machine à vecteurs support.	67
	Chapitre IV : Contribution 01	
Figure IV.A.1	Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange.	70
Figure IV.A.2	Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}dans Chitosan du mélange.	70
Figure IV.A.3	Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Danishpeat du mélange.	71
Figure IV.A.4	Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Heilongjiang peat du mélange.	71
Figure IV.A.5	Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2}dans la Tête de tournesol carbone du mélange.	72

Figure IV.A.6	Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2} dans la Tige de tournesol carbone du mélange.	72
Figure IV.A.7	Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Zn+2, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange.	73
Figure IV.A.8	Méthodologie de travail.	73
Figure IV.A.9	Répartition apprentissage/test/validation.	74
Figure IV.A.10	Organigramme de conception d'un réseau de neurones.	76
Figure IV.A.11	Division finale de la base de données.	77
Figure IV.A.12	Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé.	79
Figure IV.A.13	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.	80
Figure IV.A.14	Régression linéaire entre de la quantité adsorbée (02) calculée par le RNA optimisé et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.	81
Figure IV.A.15	Régression linéaire entre de la quantité adsorbée (03) calculée par le RNA optimisé et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation	82
Figure IV.A.16	Coefficient de détermination R^2 de différentes quantités adsorbées	83
Figure IV.A.17	Erreur EQM de différentes quantités adsorbées obtenus par RNA	83
Figure IV.A.18	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	85
Figure IV.A.19	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	85
Figure IV.A.20	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	86
Figure IV.A.21	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	86
Figure IV.A.22	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	87
Figure IV.A.23	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	87
Figure IV.A.24	La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).	88
Figure IV.A.25	Méthodologie de travail.	88

Figure IV.A.26	Répartition apprentissage/test.	89
Figure IV.A.27	Organigramme de conception du SVM.	90
Figure IV.A.28	Division finale de la base de données (LS-SVM).	90
Figure IV.A.29	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_1 calculée par le LS-SVM et celle expérimentale.	91
Figure IV.A.30	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_2 calculée par le LS-SVM et celle expérimentale.	92
Figure IV.A.31	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_3 calculée par le LS-SVM et celle expérimentale.	93
Figure IV.A.32	Division finale de la base de données (SVM).	93
Figure IV.A.33	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_{e1} calculée par le SVM et celle expérimentale.	94
Figure IV.A.34	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_{e2} calculée par le SVM et celle expérimentale.	95
Figure IV.A.35	Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_{e3} calculée par le SVM et celle expérimentale.	96
	Chapitre IV : Contribution02.	
Figure IV.B.1	Méthodologie de travail.	96
Figure IV.B.2	Diagramme de dispersion de la capacité d'adsorption calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale par le modèle SVM "RBF" :**(a)** premier polluant (q_{e1}), **(b)** deuxième polluant (q_{e2}),**(c)** troisième polluant (q_{e3}).	100
Figure IV.B.3	Comparaison entre q_{ecal} par SVM et q_{eexp} des trois adsorbats (Pb^{+2},Hg^{+2}, Zn^{+2}) à différente température**(25 et 30°C)** en fonction de la concentration $C_{e.}$	100
Figure IV.B.4	Comparaison entre q_{ecal} par SVM et q_{eexp} des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) à différent pH **(4.1 et 6.45)** en fonction de la concentration $C_{e.}$	101
Figure IV.B.5	Erreur relative (%) de la 1ère quantité adsorbée en fonction de C_e.	101
Figure IV.B.6	Erreur relative (%) de la 2ème quantité adsorbée en fonction de C_e.	102
Figure IV.B.7	Erreur relative (%) de la 3ème quantité adsorbée en fonction de C_e.	102
Figure IV.B.8	Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 1ère quantité adsorbée.	103
Figure IV.B.9	Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 2ème quantité adsorbée.	103
Figure IV.B.10	Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 3ème quantité adsorbée.	103
Figure IV.B.11	Comparaison statistique entre la quantité adsorbée (q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}).	104
Figure IV.B.12	Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé pour toutes les entrées sur la sortie.	105
Figure IV.B.13	Interface graphique développée pour le calcul de la quantité adsorbée.	105

Liste des tableaux

Tableau	*Titre du tableau*	*Page*
	Chapitre I	
Tableau I.1	Classification périodique des éléments..	5
Tableau. I.2	Sources industrielles et agricoles des ETM présents dans l'environnement.	7
Tableau I.3	Effets de certains métaux lourds sur la santé.	8
Tableau I.4	Normes de rejet d'effluent en Algérie.	9
Tableau I.5	Caractéristiques physico-chimiques du Plomb	10
Tableau I.6	Propriétés chimiques du Zinc.	12
Tableau I.7	Propriétés chimiques du Cuivre.	14
Tableau I.8	Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt.	15
	Chapitre II	
Tableau II.1	Principales différences entre la physisorption et la chimisorption.	29
Tableau II.2	Les isothermes d'adsorption.	36
	Chapitre IV Contribution 01	
Tableau IV.A.1	Sources de la base de données.	69
Tableau IV.A.2	Paramètres étudiés et la dimension de la matrice de la base de données.	74
Tableau IV.A.3	Les fonctions d'activation.	78
Tableau IV.A.4	Topologie du RNA optimisé pour l'adsorption multi composants.	79
Tableau IV.A.5	Résultats de types de l'erreur calculée par RNA	83
Tableau IV.A.6	poids et biais de la couche cachée.	84
Tableau IV.A.7	poids et biais de la couche sortie.	84
Tableau IV.A.8	Fonctions des noyaux.	91
Tableau IV.A.9	Résultats de différents types de l'erreur calculée par LS-SVM.	93
Tableau IV.A.10	Résultats de différents types de l'erreur calculée par SVM.	96
Tableau IV.A.11	Expression des fonctions de transfert et de leur code dans MATLAB.	97
	Chapitre IV Contribution 02	
Tableau IV.B.1	Sources bibliographiques des données expérimentales.	97
Tableau IV.B.2	Domaines des données expérimentales.	97
Tableau IV.B.3	Expressions mathématiques des fonctions du noyau.	99
Tableau IV.B.4	Les paramètres optimisés du modèle SVM.	99

Table des matières

Table des matières	**i**
Abréviations	**iv**
Nomenclature et symboles	**vi**
Liste des figures	**ix**
Liste des tableaux	**viii**
Introduction générale	**1**
Chapitre I : pollution par les métaux lourds	
I.1. Introduction	**4**
I.2. Généralités sur les métaux lourds	**4**
I.2.1. Définitions	**4**
I.3. Principales sources des éléments métalliques	**6**
I.3.1. Sources naturelles	**6**
I.3.2. Sources industrielles et agricoles	**7**
I.4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement	**7**
I.4.1. Effet sur la santé	**7**
I.4.2. Effet sur l'environnement	**8**
I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau	**9**
I.6. Caractéristiques générales des Métaux lourds étudiés	**9**
I.6.1. Plomb	**9**
I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés	**10**
a- Caractéristiques physico-chimiques	**10**
b- Contamination de l'eau	**10**
c- Toxicité	**11**
I.6.2. Le zinc	**11**
a- Caractéristiques physico-chimiques	**11**
b- Effet sur la santé	**12**
c- Effet sur l'environnement	**12**
I.6.3. Le Cuivre	**13**
a- Origine des contaminations	**14**
b- Caractéristiques physico-chimiques	**14**
c- Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement	**15**
I.6.4 Le cobalt	**15**
a- Caractéristiques physico-chimiques	**15**
b- Effet du cobalt sur la santé	**16**
c- Impact du cobalt sur l'environnement	**17**
d- Toxicité, écotoxicité	**17**
I.7. Les méthodes de détection des métaux lourds	**19**
I.7.1. Voltampérométrie	**19**
I.7.2. Potentiométrie	**19**
I.7.3. Chromatographie ionique	**20**
I.7.4. Spectroscopie de masse (ICP-MS)	**21**
I.7.5. Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques	**21**
I.7.6. Détection par fluorescence	**22**
I.8. Conclusion	**23**

Références bibliographiques

Chapitre II : Généralités sur le procède d'adsorption.

II.1 Introduction **24**
II.2. Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide **24**
II.3. Précipitation **25**
II.4. Complexation **25**
II.5. L'adsorption **26**
II.6. Principe de l'adsorption **26**
II.7. Types d'adsorption **27**
II.7.1 Adsorption physique (ou physisorption) **27**
II.7.2. Adsorption chimique (ou chimisorption) **28**
II.8 Description du mécanisme d'adsorption **29**
II.8.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions **30**
II.8.2. Adsorption par liaison hydrogène **30**
II.8.3. Adsorption par les forces de Van der Waals **30**
II.8.4. Rétention hydrophobe **31**
II.9. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption **31**
II.10. Isothermes d'adsorption **32**
II.10.1. Types d'isothermes d'adsorption **33**
II.11. Modèles d'isothermes d'adsorption **34**
II.11.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir **35**
II.11.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich **35**
II.11.3. Isotherme de Temkin **36**
II.11.4. Isotherme de Langmuir-Freundlich **37**
II.11.5. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller **37**
II.11.6. Isothermes de Dubinin-Radushkevish **37**
II.11.7. Isothermes de Toth **38**
II.11.8. Isotherme d'Elovich **38**
II.12. Modèles cinétiques d'adsorption **39**
II.12 .1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren) **39**
II.12 .2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre **40**
II.13. Les applications industrielles de l'adsorption **40**
II.14. Critères de choix d'adsorbants industriels **41**
II.15. Principaux adsorbants industriels **41**
II.16. Elimination des métaux lourds par adsorption **42**
II.16. 1. Quelques travaux réalisés **42**
II.17. Conclusion **43**
Références bibliographiques

Chapitre III : Techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation.

III.1. Introduction **44**
III.2. Réseaux de neurones artificiel **44**
III.2.1. Historique **44**
III.2.2. Modélisation par réseaux de neurones artificiels **45**
III.2.3. Neurone biologique **46**
III.2.4.Neurone formel **47**
III.2.5. Réseau de neurones formels (RNA) **51**
III.2.5.1. Typologies de réseau de neurone artificiel **52**
III.2.6. Architecture d'un réseau de neurones **54**

III.2.7. Perceptron multicouche **54**
III.2.8. Optimisation de la structure du réseau **55**
III.2.9. Apprentissage **56**
III.2.10. Méthodologie de synthèse **56**
III.3. Modélisation par les systèmes neuro-flous **58**
III.3.1. La logique floue **58**
III.3.2. Système Neuro-Floue **59**
III.3.3. Système d'Inférence Neuro-Floue Adaptatif (ANFIS) **60**
III.3.4. Apprentissage et validation du modèle ANFIS **62**
III.4. Modélisation par machines à vecteurs supports (SVM) **63**
III.4.1. SVM pour la régression linéaire **64**
III.4.2. SVM pour la régression non-linéaire **66**
III.5. Conclusion **68**
Références bibliographiques

Chapitre IV: Contribution 01 : Modélisation par RNA, LS-SVM et SVM.

IV.A.1. Introduction **69**
IV.A.2. Modélisation par RNA, LS-SVM et SVM **69**
IV.A.2.1. Collection de la base de données **69**
IV.A.3. Modèle RNA **73**
IV.A.3.1. Méthodologie **73**
IV.A.3.2. La sélection des entrées/sorties **73**
IV.A.3.3. Choix du type de RNA statique **75**
IV.A.3.4. Division de la base des données (Apprentissage, Test, Validation). **75**
IV.A.3.5. Normalisation et Dé-normalisation de la base de données **76**
IV.A.3.6. Choix et optimisation des paramètres de RNA **77**
IV.A.3.7. Simulation du RNA. **78**
IV.A.3.8. Interprétation des résultats **80**
IV.A.4. Modèle LS-SVM **87**
IV.A.4.1. Méthodologie **87**
IV.A.4.2. La sélection des entrées/sorties **88**
IV.A.4.3. Division de la base de données **88**
IV.A.4.4. Normalisation et Dé-0normalisation de la base de données **90**
IV.A.4.5. Choix et optimisation des paramètres **90**
IV.A.4.6. Interprétation des résultats **91**
IV.A.5. Modèle SVM **94**
IV.A.5.1. Division de la base de données **94**
IV.A.5.2. Choix et optimisation des paramètres **94**
IV.A.5.3. Interprétation des résultats pour SVM **94**
IV.A.4. Conclusion **97**
Références bibliographiques

Chapitre IV: Contribution 02 : Modélisation par SVM.

IV.1. Introduction **96**
IV.2. Modélisation par SVM **96**
IV.2.1. Méthodologie de travail **96**
IV.2.2. Collection et préparation de la base des données **97**
IV.2.3. Résultats de modélisation par SVM **98**
IV.2.4. Choix et optimisation des paramètres de SVM **99**
IV.2.5. Interprétation des résultats **99**
IV.2.6. Analyse de sensibilité du modèle SVM optimisé **104**
IV.2.7. Interface graphique **105**

IV.3. Conclusion **106**
Références bibliographiques
Conclusion générale **107**

Introduction générale

Introduction générale

La tâche actuelle du spécialiste en traitement des eaux ne consiste pas uniquement à appliquer des principes connus, étant donné que la croissance démographique et l'industrialisation, ont augmenté la quantité et la diversité des déchets rejetés dans les rivières et les lacs, ce qui a donné naissance à de nouveaux problèmes (les virus, les métaux lourds et les micropolluants, …), et a engendré autant de risques que le spécialiste doit résoudre techniquement et de façon économique.

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

On appelle métaux lourds les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse $5 g/cm^3$ [1]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces mercure, plomb, cadmium, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

Ils sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ceux-ci sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas à proprement parler de danger en elles-mêmes. L'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements d'eau ou les éruptions volcaniques vont répandre des traces de ces éléments dans l'environnement. Ils peuvent alors devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités suffisantes dans les organismes vivants.

Outres ces phénomènes naturels, l'activité humaine, même si elle ne crée pas de métaux lourds, participe à leur diffusion dans l'environnement pour cela il faut trouver des solutions pour traiter ces rejets, parmi ces méthodes de traitement existent la méthode d'adsorption, après Il a été développé par des spécialistes à plusieurs égards.

La technologie étudiée dans ces derniers temps "l'intelligence artificiel". Les chercheurs développent des méthodes et des logiciels pour avoir une meilleure capacité de traité et

modélisé les connaissances qui permettent de diminuer le cout de ces recherches qui est souvent étonnant, aussi bien un gain du temps.

Parmi les modèles qui se dérive de l'intelligence artificielle est "réseau de neurone, machine à vecteur de support moindre carré, machine à vecteur de support".

Dans notre travail de la modélisation, nous avons collectés des données grâce à des expériences qui font sur l'adsorption multi-composants des métaux lourds (tertiaires) afin d'entrer dans une base de données pour essayer de construire un modèle fiable.

L'objectif principale de notre travail consiste à minimiser l'erreur afin d'obtenir des résultats confirmant la robustesse des modèles, pour cela nous appliquons les techniques les plus récentes qui sont les Réseaux de Neurones Artificiels (RNA), machine à vecteur de support moindre carré (LS_SVM), machines à vecteurs de support (SVM). Ces techniques sont sélectionnées pour être appliquées dans nos différentes expérimentations, ce choix est justifié par la simplicité de leur algorithme d'apprentissage.

Pour atteindre l'objectif assigné à cette thèse, quatre chapitres ont été développés. La présente introduction en plus de l'introduction générale et la conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale de la pollution par les métaux lourds, leur origine, l'impact environnemental, la toxicité et l'effet sur la santé..., par la suite la présentation des techniques d'élimination ou en d'autre sens la minimisation le plus possible.

Le deuxième Chapitre présente la théorie d'adsorption statique pour les mono-composants puis les multi-composants englobant plus de détails sur les phénomènes d'adsorption, les facteurs d'influence, caractéristique de la molécule, les types d'adsorption, les isothermes et la modélisation des isothermes.

Le troisième chapitre comporte des généralités sur les différentes méthodes d'intelligence computationnelle utilisée dans le présent travail.

Le quatrième chapitre comporte deux contributions :

- Contribution 1 : présente les résultats de modélisation de l'adsorption multi-composants des métaux lourds à l'aide de RNA, SVM et LS-SVM.
- Contribution 2 : présente les résultats de modélisation de l'adsorption multi-composants des métaux lourds en utilisant la méthode SVM.

Et enfin ce travail s'achève par des conclusions générales et des perspectives.

Une conclusion générale qui résume les points essentiels à tirer dans ce travail.

Références bibliographiques

[1] Hawkes, S. J. What Is a‘Heavy Metal’? J Chem Educ 74, 1374 (1997).

Chapitre I :

Pollution par les métaux lourds

Chapitre I : pollution par les métaux lourds

I.1. Introduction

Une eau usée ou résiduaire est une eau issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) qui a été dégradée après usage. Le rejet direct de ces eaux dans le milieu naturel représente la forme de pollution la plus dommageable pour l'ensemble des écosystèmes. Ces eaux transportent des concentrations élevées en matières polluantes (azote, phosphore, matière organique, métaux lourds, bactéries pathogènes...), ce qui détériore la qualité des eaux pour les milieux récepteurs (rivières, lac, …) [1].

La présence des métaux lourds dans l'environnement est due aux causes naturelles et aux activités humaines. Ces métaux posent un problème particulier, car ils ne sont pas biodégradables. Ils ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement est très différent [2].

I.2. Généralités sur les métaux lourds

I.2.1. Définitions

Il existe plusieurs définitions du terme "métal lourd", ou traces d'éléments métallique (ETM), les métaux sont souvent caractérisés et distingués des non-métaux par leurs propriétés physiques, la capacité de conduire la chaleur et la résistance électrique [3]. Certains auteurs définissent les métaux lourds comme étant tous les métaux ayant une masse volumique importante c'est à dire supérieure à 5 $g.cm^{-3}$[4]. Le terme "métaux lourds" a été utilisé pendant plusieurs années, par exemple par Phipps [5], et par Van Loon et Duffy [6], mais des propositions sont faites pour le remplacer par d'autres notions dites "biologiquement et chimiquement significative" selon Nieboer et Richardson [7].

En effet, le terme "métaux lourds" désigne tout métal qui a une densité élevée, mais cette propriété physique n'a pas de sens dans le contexte de la toxicité des plantes et autres organismes vivants. Les plantes ne peuvent pas absorber les métaux dans leur forme élémentaire (état de valence de 0).

Les métaux ne sont disponibles qu'en solution sous forme ionique et plus ou moins complexés. Une fois qu'un tel composé chimique est formé la densité de métal ne joue aucun rôle. Selon Helwig Hohl and Ajit Varma (2010) [3] il y a aucune corrélation entre la densité d'un métal et ses effets physiologiques ou toxicologiques, ou même ses propriétés chimiques.

Quelle que soit sa définition, elle couvre toujours un groupe de composés potentiellement toxiques tels que (Hg, Pb, Cd), et parfois on inclut dans cette catégorie certains éléments toxiques comme l'arsenic qui est un élément non métallique, c'est pour que cela cette notion "métaux lourds" est souvent discutée.

Duffus indique dans son document [8] "heavy metals a meaningless term" diffusé sur le site de l'IUPAC en 2002 que le terme "métal lourd" n'a jamais été défini par un corps autorisé tel que l'IUPAC. Il a indiqué également que cette appellation n'est pas scientifique et ni juridique car aucune relation ne peut être trouvée entre la densité (Gravité spécifique) et l'un des différents concepts physico-chimiques qui ont été utilisés pour définir "métaux lourds" et la toxicité ou l'écotoxicité attribuée aux "métaux lourds".

Souvent le terme "éléments traces métalliques (ETM) ou traces d'éléments métalliques" est aussi utilisé pour décrire ces mêmes éléments, car ils se retrouvent souvent en très faible quantité dans l'environnement [9] et sous des formes chimiques très diverses.

Par extension le terme "métaux lourds" est associé à de nombreux métaux et métalloïdes présents dans le tableau périodique à partir de la première série de transition.

Tableau I.1 : Classification périodique des éléments [8].

Bloc S												Bloc p					
H		Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Bloc d										Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
Transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

- D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations en solution sont des métaux.

- D'un point de vue physique, le terme "métaux lourds" désigne les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une masse volumique supérieure à 5 $g.cm^{-3}$, selon Morris [10] en 1992, 6 $g.cm^{-3}$, selon Thornton [11] et al. En 1995 et 3.5-5 g/cm^{-3}, selon Falbe et al. [12] en 1996

- D'un point de vue biologique, on peut classer les métaux lourds en métaux essentiels et métaux toxiques selon leurs effets physiologiques et toxiques.

-Les métaux essentiels trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques [13]. Lorsque la concentration dépasse un certain seuil, *c*es éléments peuvent devenir toxiques, nous citons l'exemple du Cuivre (Cu), du Nickel (Ni), du Zinc (Zn), du Fer (Fe), Cobalt (Co), Manganèse (Mn), Chrome (Cr), Molybdène (Mo), Sélénium (Se), Nickel (Ni), Vanadium (V), Titane (Ti), Arsenic (As)… Par exemple, le Zinc est un oligo-élément qui intervient dans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase) et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides, mais à des concentrations de l'ordre du milli molaire il devient toxique [14].

-Les métaux toxiques sont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration [15], [16]. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule, c'est le cas du Plomb (Pb), du Mercure (Hg), du Cadmium (Cd) et de l'Antimoine (Sb) [17].

Les métaux entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent dans de nombreuses applications telles que l'agriculture, les industries chimiques et pharmaceutiques, etc. Dans la suite de la thèse nous utiliserons le terme d'éléments traces métalliques (ETM) ce qui signifie les éléments métalliques présents à l'état de traces.

I.3. Principales sources des éléments métalliques

D'une manière générale, on distingue deux principales sources des ETM.

I.3.1. Sources naturelles

Les ETM sont présents dans l'eau, l'air et les sols et par bioaccumulation dans les plantes et les organismes vivants. Ils peuvent devenir toxiques s'ils se retrouvent en quantités élevées dans les organismes vivants.

I.3.2. Sources industrielles et agricoles

Les sources industrielles et agricoles des ETM sont diverses, on peut citer notamment les effluents industriels du traitement de surface (peinture, pigments, …), les effluents d'extractions minières.

D'une manière générale on peut résumer les principales sources industrielles des ETM dans le tableau. I.2.

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des ETM présents dans l'environnement [18].

Domaines d'utilisations	*Métaux*
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As,
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides,	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn
Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd

I.4. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.4.1. Effet sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie. Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans

son environnement. Le tableau I.3 regroupe les effets de certains métaux lourds sur la santé [19].

Tableau I.3 : Effets de certains métaux lourds sur la santé [20].

Métaux	**Effet sur la santé**
Arsenic	- Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux, peau, …) ; - Pas d'organes ciblent pour les expositions de longues durées.
Cadmium	- Potentiel toxique élevé ; - Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; - Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Chrome	- Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositions long terme ; - Trouble dermatologiques, anémie ; - Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma ; CrVI cancérigène (groupe A1: cancer prouvé chez l'homme)
Cuivre	- Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; - Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	- Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; - Cerveau et rein touchés ; - Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur le système nerveux central et périphérique ; - Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	- Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pour personne sensible - Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	- Entraîne l'anémie forte dose ; - Perturbe le système nerveux et les reins ; - Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animale)
Vanadium	- Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	- Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; - Mais, le chromate de zinc est cancérigène

I.4.2. Effet sur l'environnement [21-26]

Les métaux ont surtout un impact sur l'environnement. La contamination de la faune entraîne des problèmes de santé et conduit à un risque de bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

Dans les sols arables, des concentrations élevées en métaux sont généralement associées la présence d'eau souterraine contenant des métaux ainsi qu'à l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles. Dans des conditions extrêmes, les sols arables peuvent devenir impropres aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures

accumuleraient les métaux à des concentrations supérieures à celles considérées comme acceptables par l'Organisation Mondiale de la Santé OMS.

I.5. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Pendant de nombreuses années, les industries situées à proximité de cours d'eau (pour des raisons de refroidissement de processus, de transport) ont rejeté leurs effluents dans ceux-ci. A ce phénomène (de plus en plus limité par l'installation de station d'épuration au sein même des sites industriels), il faut ajouter l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et chaussées.

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.). Même si les métaux lourds sont le plus souvent présents à l'état de traces, ils n'en restent pas moins très dangereux, puisque leur toxicité se développe par bioaccumulation dans l'organisme [27].

Le tableau (I.4) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapportaux métaux lourds en Algérie.

Tableau I.4: Normes de rejet d'effluent en Algérie [27].

Métal	*Concentration (mg/L)*	*Métal*	*Concentration (mg/L)*
Al	3	**Hg**	0.01
Cd	0.2	**Ni**	0.5
Cr	0.5	**Pb**	0.5
Fe	3	**Cu**	0.5
Mg	1	**Zn**	3

I.6. Caractéristiques générales des Métaux lourds étudiés

Seront détaillées dans ce qui suit certaines caractéristiques générales des éléments les plus contaminants des eaux usées.

I.6.1. Plomb

Est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de Sulfure (Galène) [28].Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de Carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au Potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.6.1.1. Caractéristiques et propriétés

Le Plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes.
Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le Plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique. Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour formés les sels du Plomb. Parmi les sels de Plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux d chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des Sulfates [29].

Quant au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétra-méthyle et de Plomb tétra-éthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [30].

a-Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.5).

Tableau I.5: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [31].

Numéro atomique	82
Masse atomique *(g.mol$^{-1)}$*	207,2 ± 0,1
Masse volumique *(g·cm^{-3})*	11,35 à 20 °C
Température de Fusion (*°C)*	327,46
Température d'ébullition (*°C)*	1 749

b-Contamination de l'eau

Le Plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration, ...). Le Plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Eliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (Carbonate, Sulfate ou Sulfure), ce qui réduit le risque décontamination du milieu aquatique à court terme.

La quantité de Plomb restant en solution sera fonction du pH [32]. Néanmoins, d'importantes quantités de Plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le Plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de Plomb 2-30 ppt [33].

c-Toxicité

L'exposition au Plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le Plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le Plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [34].

I.6.2 Le zinc

Est un métal, moyennement réactif, qui se combine avec l'oxygène et d'autres non métaux, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène. L'état d'oxydation le plus commun du Zinc est +2. Le nom dérive du mot Zinc en ancien allemand, ce qui signifie pointe acérée ou dent, lié à l'apparence du Zinc refroidi dans un récipient de coulée. Exposé à l'air, il forme une mince couche d'oxyde imperméable.

La principale utilisation du Zinc est la galvanisation des aciers : le dépôt d'une mince couche de zinc en surface de l'acier le protège de la corrosion. La galvanisation consomme 47 % des volumes de Zinc utilisés dans le monde. L'acier galvanisé est utilisé dans l'automobile, la construction, l'électroménager, les équipements industriels…etc. Le laiton, alliage de cuivre et de Zinc et le bronze, alliage de cuivre et d'étain auquel on ajoute parfois du Zinc, consomment 19 % du Zinc.

Les alliages de zinc pour pièces moulées (automobile, biens d'équipement manager, pièces industrielles, ...) représentent 14 % de la consommation de Zinc, les produits chimiques 9 %, et les autres applications (dont les plaques et pièces pour toiture) 11%. Le minerai le plus utilisé est le sulfure de zinc appelé blende ou sphalérite (ZnS). C'est le sulfure le plus fréquent sur la surface de la terre. Il peut contenir des impuretés métalliques [35].

a-Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du zinc sont données dans le tableau (I.6).

Tableau I.6 : Propriétés chimiques du Zinc [35].

Numéro atomique	30
Masse atomique *(g.mol^{-1})*	65,37
Électronégativité de Pauling	1,6
Masse volumique*g.cm^{-3}*	7,11 à 20°C
Température de fusion (*°C)*	420
Température d'ébullition (*°C)*	907

b-Effet sur la santé

Le Zinc est une substance très commune qui est présente naturellement. Beaucoup d'aliments contiennent du Zinc. L'eau potable contient aussi une certaine quantité de Zinc, qui peut être plus élevé lorsque l'eau est stockée dans des réservoirs en métal. Le niveau de Zinc dans l'eau peut atteindre des niveaux qui peuvent causer des problèmes de santé à cause des rejets industriels et des lieux de déchets toxiques.

Le Zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme. Lorsqu'on absorbe trop peu de Zinc on peut alors avoir une perte de l'appétit, une diminution des sensations de goût et d'odeur, les blessures cicatrisent lentement et on peut avoir des plaies. Les carences en Zinc peuvent aussi provoquer des problèmes lors des naissances.

Bien que l'homme puisse proportionnellement gérer des quantités importantes de Zinc, trop de Zinc peut tout de même provoquer des problèmes de santé importants, comme des crampes d'estomac; des irritations de la peau, des vomissements, des nausées, de l'anémie. De très hauts niveaux de Zinc peuvent endommager le pancréas et perturber le métabolisme des protéines et provoquer de l'artérioclose. Une exposition intensive au chlorure de Zinc peut provoquer des désordres respiratoires. Sur le lieu de travail la contamination au zinc peut mener à un état comparable à la grippe, que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Le zinc peut être un danger pour les enfants à naître et les nouveau-nés. Quand la mère a absorbé des concentrations importantes de zinc, les enfants peuvent y être exposés par le sang ou la consommation de lait [36].

c-Effet sur l'environnement

Le zinc est présent naturellement dans l'air, l'eau et le sol mais les concentrations en zinc de façon non naturelle du fait du rejet de zinc par les activités humaines. La plupart du zinc est rejeté par les activités industrielles, telles que l'exploitation minière la combustion du charbon et des déchets et l'industrie de l'acier.

La production mondiale de zinc ne cesse d'augmenter, ce qui basique ment signifie que de plus en plus de zinc se retrouve dans l'environnement. L'eau est polluée en zinc du fait de la présence de grandes quantités dans les eaux usées des usines industrielles. Ces eaux usées ne sont pas traitées de façon satisfaisante. L'une des conséquences est que les fleuves déposent des boues polluées en zinc sur leurs rives. Le zinc peut aussi augmenter l'acidité de l'eau. Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est pollué par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait [37].

I.6.3. Le Cuivre

Elément chimique de numéro atomique Z = 29. C'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivités thermique et électrique élevées. Il résiste à l'air et à l'eau mais sepatine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme déminerais de cuivre natif, de minerais oxydés ou sulfurés. En métallurgie, il entre dans de nombreux alliages comme le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, nickel et zinc). Ses propriétés de bon conducteur de la chaleur et de l'électricité en fond un matériau très utilisé.

Les sels de cuivre (sulfate, acétate, dérivés organiques) sont utilisés comme fongicides ou algicides en agriculture, pour les traitements chimiques de surface, la fabrication de peintures et de céramiques.

Le cuivre peut se retrouver dans certaines eaux à des teneurs inférieures à 1 mg/L sous forme ionique ou de complexes (cyanures, ammoniaque, produits organiques, etc.). En dehors des pollutions industrielles ou de traitements agricoles, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution [38].

a- Origine des contaminations

Le cuivre est un métal très employé dans les alliages, parmi lesquels le laiton (cuivre et zinc), le bronze (cuivre et étain), le maillechort (cuivre, zinc et nickel), et dans l'industrie électrique. Il est également répandu dans les réseaux de distribution du fait de sa résistance à la corrosion. Les sels de cuivre sont largement utilisés dans l'agriculture en tant qu'insecticides, fongicides, algicide, et dans l'industrie textile et photographique, la fabrication de pigments, les tanneries, les traitements de surface et la céramique. Les activités anthropiques constituent de ce fait la principale cause de pollution cuprique des eaux naturelles [38].

En dehors des pollutions industrielles ou du traitement agricole, ce métal provient habituellement de la corrosion des tuyauteries de distribution (0,5 à 1 mg/L), plus rarement il constitue le résidu d'un traitement des algues par les sels de cuivre.

Du point de vue industriel, l'acide cyanhydrique et l'ammoniaque sont très agressifs pour le cuivre, car ils donnent naissances à des complexes très stables. Le premier se rencontre surtout dans l'industrie pétrolière; quant au second, il peut provenir de la décomposition thermique des amines utilisées pour la protection de certaines tuyauteries. Le cuivre est susceptible de perturber l'épuration des eaux résiduaires par les boues activées, cela à des teneurs faibles (1 mg/L) et la digestion des boues avec des teneurs plus élevées (100 mg/L) [39, 40].

b- Caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés chimiques du cuivre sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.7 : Propriétés chimiques du cuivre [41].

Numéro atomique	29
Masse atomique *(g/mol)*	63.546
Électronégativité de Pauling	1,9
Masse volumique	8,9 g/cm3 à 20°C
Température de fusion (*°C)*	1083
Température d'ébullition (*°C)*	2595

c- Effet du cuivre sur l'homme et l'environnement

Le cuivre est un métal nuisible pour l'environnement, il est plus toxique sous forme ionique que lorsqu'il précipite sous forme de carbonate (dans les eaux dures), alors que par ingestion, le cuivre métallique n'est pas toxique, ses sels minéraux et principalement les sels solubles, donnent des intoxications sévères, la mort pouvant survenir après l'ingestion de 10 gde sulfate de cuivre ou de 15 g d'hydrogénocarbonate de cuivre. Lors d'une exposition répétée, le cuivre entraîne des vomissements verdâtres, des douleurs abdominales, une diarrhée, une atteinte du rein et du foie.

L'intoxication chronique est marquée par un amaigrissement et des difficultés à la respiration. La présence d'une certaine quantité de cuivre dans l'eau potable peut donner à l'eau une saveur très désagréable pour des concentrations comprises entre 1-2 mg/L et rend l'eau non potable si la concentration dépasse 5 mg/L [42].

I.6.4. Le cobalt

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) part dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non-métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons. La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [43].

a- Caractéristiques physico-chimiques

Les propriétés chimiques du cobalt sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.8 : Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt [43]

Numéro atomique	27
Masse atomique *(g.mol^{-1})*	58,9332
Masse volumique *à 20°C (g.cm^{-3})*	8,9
Température de Fusion *(°C)*	1495
Température d'ébullition *(°C)*	2900

b- Effet du cobalt sur la santé [43]

Etant donné que le Cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition.

Le Cobalt n'est pas souvent directement disponible dans l'environnement, mais lorsque les particules de Cobalt ne sont pas liées au sol ou à des sédiments, la consommation par les plantes et les animaux est plus élevée. Ainsi, il peut y avoir une accumulation importante de cobalt dans les plantes et les animaux.

Le Cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B_{12}, qui est essentielle. Le Cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges.

Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plante que nous consommons comme les fruits et les graines. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation déplantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

-Vomissements et nausées.

- Problèmes de vision.
- Problème de cœur.
- Détérioration de la thyroïde.

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements.

c- Impact du cobalt sur l'environnement [43]

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux de surface.

L'homme rejette de faible quantité de cobalt dans l'atmosphère lors de la combustion du charbon et de l'exploitation minière de minerais contenant du Cobalt et, lors de la production et l'utilisation de produits chimiques à base de cobalt.

Les isotopes radioactifs du cobalt ne sont pas présents naturellement dans l'environnement, mais ils sont rejetés lors d'opérations dans les centrales nucléaires et lors d'accidents nucléaires. Étant donné qu'ils ont des temps de demi-vie relativement courts, ils ne sont donc pas particulièrement dangereux.

Le Cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du Cobalt finit. Les plantes qui poussent sur des sols contenant très peu de Cobalt peuvent avoir une déficience en Cobalt. Quand des animaux vivent sur ces terres, ils souffrent de manque de Cobalt qui leur est essentiel.

D'autre part, les sols près de l'exploitation minière et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le Cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt.

d- Toxicité, écotoxicité [44]

A dose infime, c'est un oligoélément (présent dans la vitamine B_{12}, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges). Sa toxicité est cependant supposée depuis longtemps ; le mot Cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand *kobalt* ou *kobold* ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le Nickel).

Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par

exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses. Il peut agir en synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (Arsenic, et moindrement Cuivre, Nickel, Manganèse).

- ***Chez l'Homme***

L'exposition au Cobalt peut induire des affections pulmonaires (difficultés respiratoires évoluant éventuellement en asthme, ou pneumonie chez des travailleurs ayant respiré un air chargé en cobalt). Dans les années 60, certaines brasseries ajoutaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse, ce qui provoqué chez de grands buveurs de bière des nausées, vomissements et graves affections cardiaques. On n'a toutefois pas noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de Cobalt lors de la grossesse.

Il est classé comme "**cancérogène possible**" par le Centre international de recherchesur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sousla peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il est inhalé par animauxexposés via l'air, la nourriture ou l'eau. Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit denanoparticules, mais il ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

-Dans les écosystèmes

Le Cobalt a été peu tracé dans les environnements aquatiques. Selon Ifremer, on en trouve de 1 à 5 $mg.L^{-1}$ en mer et les fleuves polluées amènent des quantités significatives (de 200 $mg.L^{-1}$ ont été mesurées à faible salinité dans la Seine et son estuaire). La chair des bivalves en contient ; par exemple de 3 à 3,5 $mg.kg^{-1}$ (poids sec) en hiver et de 0,8 à 1,2 $mg.kg^{-1}$ en été chez des moules du Devon en 1977 et 1978. Des huitres du lagon de Navachiste au Mexique en contenaient de 0,3 à 1,9 $mg.kg^{-1}$ (p.s.) en 1991. La moule zébrée (moule d'eau douce) peut aussi en accumuler d'importantes quantités dans sa coquille.

Sa toxicité varie selon les organismes, les individus, le contexte et l'espèce chimique considérée (Cobalt pur, en nanoparticule, Cobalt II ou Cobalt III, radioactif ou non, ou encore sels organiques et/ou inorganiques). Sa toxicité et sa mobilité pour les plantes et animaux augmentent avec l'acidité du sol. Les pluies acides peuvent en accentuer la mobilité et la biodisponibilité, avec risque de bioaccumulation et bioturbation par certaines plantes, champignons et animaux.

I.7. Les méthodes de détection des métaux lourds

I.7.1. Voltampérométrie

La voltampérométrie présente de nombreux avantages dans l'identification et l'analyse d'oligo-éléments métalliques. Les recherches propres aux degrés d'oxydation des métaux et à la redissolution des métaux lourds sont impensables sans les méthodes voltampérométriques. [45, 46] C'est une méthode de mesure fondée sur l'interprétation d'une courbe intensité/potentiel sur l'électrode à goutte de mercure pendante. La réponse obtenue est un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu ou dans la goutte de mercure. Cette courbe détermine deux grandeurs pour chaque espèce dosée : un potentiel identifiant la nature du métal lourd et un courant donnant la concentration de métaux lourds. L'électrode à goutte de mercure pendante n'est pas applicable au dosage du mercure : dans ce dernier cas, on peut utiliser une anode en graphite poreux.

-Avantages des méthodes voltampérométriques : Ces méthodes ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon. Elles sont très largement utilisées par les chimistes pour des études fondamentales d'oxydoréduction, d'adsorption et de mécanismes de transferts électroniques. Depuis les années soixante, des progrès significatifs ont été réalisés en ce qui concerne la sensibilité et la sélectivité de cette méthode.

-Inconvénient de ces méthodes : Les microélectrodes sont assez fragiles et nécessitent un maniement attentif. Par ailleurs, les interférences entre les divers ions sont nombreuses, ce qui diminue la sélectivité du dosage. Les microgouttes de mercure sont les plus efficaces, mais celles-ci sont incompatibles avec une utilisation dans l'environnement.

I.7.2. Potentiométrie

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique de chaque ion. L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple, mais requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques.

Le potentiel de l'électrode de référence doit être connu et ne doit pas dépendre de la composition de la solution. Il doit aussi rester constant. Les électrodes de référence idéales doivent être réversibles, obéir à l'équation de Nernst, donner un potentiel constant au cours du temps et revenir au potentiel d'origine après avoir été utilisées. Mais de telles électrodes sont

difficiles à obtenir, les électrodes les plus utilisées sont les électrodes au calomel ou au chlorure d'argent. Les électrodes de mesure utilisées pour l'analyse des métaux lourds sont des électrodes à membrane liquide ou plastique [47].

-Avantages des méthodes potentiométriques : Les méthodes potentiométriques ont de nombreux avantages : elles sont simples donc peu coûteuses. De plus, les appareils de mesure utilisant de telles méthodes sont en général portables [48]. Ces méthodes sont également rapides et peuvent donc être utilisées pour des mesures en ligne : une mesure demande en général quelques minutes pour être réalisée.

-Inconvénients des méthodes potentiométriques : L'utilisation d'électrodes nécessite la réalisation d'un étalonnage. Il faut donc utiliser des solutions de concentrations connues. De plus, pour détecter la présence d'un métal lourd, il faut utiliser une électrode spécifique à chaque ion. Il faut donc connaître au préalable quels sont les ions susceptibles d'être présents dans la solution. Il y a aussi un problème de spéciation : les méthodes potentiométriques ne permettent de doser que les métaux sous forme d'ions.

Enfin, les performances de cette technique sont parfois limitées par des interférences ; comme pour la voltampérométrie. Celles-ci peuvent être provoquées par des variations de pH ou de température par exemple, mais ces interférences sont en général peu importantes.

I.7.3. Chromatographie ionique

Cette technique, découverte par trois scientifiques américains (Small, Stevens et Bauman), est apparue en 1975. Aujourd'hui, cette désignation regroupe toutes les méthodes de dosage d'ions par chromatographie en phase liquide**,** [49] et ce quel que soit le mode de séparation et de détection.

En fonction de la séparation envisagée, il existe différentes résines :

- ***La résine échangeuse de cations,*** le plus souvent constituée d'un polymère organique ayant des sites benzéniques sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels d'acide sulfonique ($-SO_3$).

- ***La résine chélatrice échangeuse de cations****: Cette* résine est souvent à base de polymère poreux de types poly (méthacrylate), poly (styrène-divinylbenzene) ou de silice fonctionnalisée. Ce type de résine permet d'obtenirune très bonne sélectivité pour certains métaux **[**50]. Il existe maintenant de nombreux détecteurs à la sortie de la colonne de chromatographie ionique :

- ***Le spectrophotomètre UV-visible*** qui repose sur laloi de Beer-Lambert reliant l'absorbance à la concentration. Il est possible de faire des mesures directes, indirectes ou par détection d'un complexe coloré.
- ***Les détecteurs électrochimiques*** qui regroupent les détecteurs ampérométriques, coulométriques et polarographiques. Ces détecteurs sont très sensibles et permettent des mesures dans une gamme très étendue. Par contre, ils sont sensibles au pH, au débit et à l'oxygène dissous.

-**Les avantages** de ces méthodes sont leur application à la détection de divers cations, leur fiabilité et leur simplicité d'utilisation. Par contre, elles ont quelques **inconvénients :** il n'est possible de détecter qu'un nombre limité d'ions avec une configuration de colonne donnée. De plus, la concentration d'ions à doser ne doit être ni excessive (saturation de la résine) ni être trop faible car l'ion pourrait être masqué par d'autres.

I.7.4. Spectroscopie de masse (ICP-MS)

Durant les deux dernières décennies, à cause des impératifs de rapidité, de sensibilité et deprécision, la spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma) est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée, [51,52]. L'intensité des pics émis par l'échantillon étant proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient, cela permet donc d'en faire une analyse quantitative.

-**Les avantages de l'ICP :** A l'heure actuelle, la méthode ICP permet d'analyser des échantillons aussi divers que l'eau, l'huile, le sang, les sols, les métaux, les aliments, les végétaux, les poussières, etc. Cette nouvelle méthode présente des atouts majeurs : analyse rapide et éventuellement simultanée permettant avec un seul instrument de réaliser plusieurs milliers de déterminations élémentaires par jour. Elle présente une très grande sensibilité. Pour la majorité des métaux, les limites de détection sont inférieures à 10 ppb (µg/L) [53].

-**Inconvénients de l'ICP :** L'atomisation par torche à plasma (ICP) est aujourd'hui une technique qui nécessite un équipement lourd et coûteux. De plus, l'utilisation de l'appareil est limitée au laboratoire d'analyses.

I.7.5. Spectrométries d'absorption et d'émission atomiques

Dans la spectrométrie par absorption atomique (AAS), [54] l'échantillon à analyser est chauffé soit par une flamme (F-AAS), soit dans un four en graphite (GF-AAS) jusqu'à provoquer l'atomisation de l'échantillon. A l'état fondamental, les atomes vaporisés absorbent la lumière émise par une lampe à des longueurs d'onde caractéristiques de l'élément à

analyser. L'intensité de la lumière transmise est mesurée par un détecteur et permet de remonter à la concentration du métal initialement présent dans l'échantillon.

Une autre méthode, aussi appelée spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (E-AAS) permet une atomisation optimale, des limites de détection faibles et peut être compatible avec des échantillons solides. Cette technique permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm) [55].

-**Avantages** de l'absorption atomique : C'est une méthode très sélective, c'est à dire qu'il n'y a pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues. La technique est simple si on sait préparer les solutions initiales.

-**Limites :** Les concentrations doivent être à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer-Lambert, l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments en solution afin de choisir une source adaptée et enfin les réglages préliminaires se fondent sur des paramètres pas toujours indépendants.

La spectrométrie par émission [56] consiste à mesurer l'intensité du rayonnement émis par un élément à une longueur d'onde caractéristique après atomisation de l'échantillon. Généralement, l'étape d'atomisation est réalisée au sein d'un plasma d'argon ; on parle alors d'ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). L'ICP-AES présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique : Certains éléments peuvent être analysés avecune plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans la spectrométrie d'émission. Ainsi, plusieurs éléments peuvent être dosés en même temps. On peut donc rapidement gagner en temps et en argent avec cette méthode, même si au départ, un spectromètre d'émission coûte plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique. Toutefois, l'ICP-AAS et l'ICP-AES restent des techniques de laboratoire, non disponibles pour des mesures sur le terrain.

I.7.6. Détection par fluorescence

La détection des métaux lourds par fluorescence est actuellement peu répandue.

Cependant, l'utilisation de senseurs basés sur la fluorescence moléculaire pour la détection de cations toxiques offre également de nombreux avantages [57,58]: une haute sensibilité de détection, une sélectivité et une réponse du système adaptable via un travail d'ingénierie moléculaire, [59] une mesure multi longueurs d'onde pour la détection simultanée de plusieurs analytes et l'autocalibration. La spectroscopie par fluorescence est une technique

peu onéreuse. Elle présente un faible investissement financier au niveau de l'appareillage contrairement aux autres méthodes.

La fluorescence combinée avec un travail d'ingénierie moléculaire permet aussi d'atteindre des limites de détection de l'ordre du nM en présence d'autres espèces chimiques de manière sélective. A l'inverse des méthodes atomiques et de spectrométrie de masse précédemment décrites, la fluorescence permet de réaliser des systèmes portatifs de type optode [60] (système utilisant une fibre optique pour le transport de l'information lumineuse) permettant la réalisation de mesures directes sur le lieu de prélèvement des échantillons.

Cette technique se présente en bonne place pour relever les défis posés par la détection de métaux lourds dans l'environnement : elle est simple, rapide à mettre en œuvre et rallie sélectivité et haute sensibilité tout en permettant des mesures délocalisées avec des appareils portables.

I.8. Conclusion

Les métaux lourds se trouvent naturellement dans l'environnement, ils ont pour origine les ressources minières, volcaniques etc. Du fait de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes pour les différentes activités humaines, les métaux lourds, sont utilisés dans divers secteurs de production comme par exemple la fabrication de générateurs électriques, textiles, carburants, verre, etc. Ces éléments lourds issus de leurs milieux naturels, sont modifiés chimiquement en solution aqueuse ; ils peuvent subir des oxydo-réduction, devenir solubles ou pas selon leurs concentrations et même changer de forme selon le pH. Ce changement de forme ou d'espèce du métal peut engendrer des toxicités irréversibles néfastes pour le milieu aqueux voire pour l'écosystème tout entier. Les faibles concentrations exigées par les instances internationales (de l'ordre du microgramme) justifient leurs impacts négatifs sur l'environnement. C'est pourquoi beaucoup de techniques de traitement sont appliqués depuis longtemps, il sera cité dans le chapitre suivant : procédés de transfert liquide-solide, Procédés de transfert membranaire, Procédés biologiques, l'adsorption, etc.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Taghzout F. Impact environnemental des rejets d'eau le long du littoral occidental Algérien. Mémoire de Magister. Université d'Oran (Algérie), 2015, 170 p.

[2] Reddad Z, Gérente C, Andrès Y, Le Cloirec P, "Valorisation d'un sous-produit de l'industrie sucrière : mise en œuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles", École des Mines de Nantes. France, (2005).

[3] Soil Heavy Metals. 19, (Springer Berlin Heidelberg, 2010).

[4] Hawkes, S. J. What Is a'Heavy Metal'? J Chem Educ 74, 1374 (1997).

[5] Phipps, D. A. Chemistry and biochemistry of trace metals in biological systems. in Effect of heavy metal pollution on plants 1–54 (Springer, 1981).

[6] Duffy, S. J. & others. Environmental chemistry: a global perspective. (Oxford university press, 2011).

[7] Nieboer, E. & Richardson, D. H. The replacement of the nondescript term 'heavy metals' by a biologically and chemically significant classification of metal ions. Environ. Pollut. Ser. B Chem. Phys. 1, 3–26 (1980).

[8] John H. Duffus. Heavy metals a meaningless term. Pure Appl. Chem. 74, 793–807 (2002).

[9] Boyd, R. S. & Martens, S. N. The significance of metal hyperaccumulation for biotic interactions. Chemoecology 8, 1–7 (1998).

[10] Morris, C. G. Academic Press dictionary of science and technology. (Gulf Professional Publishing, 1992).

[11] Thornton, I., Ramsey, M. & Atkinson, N. Metals in the global environment: facts and misconceptions. (ICME, 1995).

[12] Falbe, J., Römpp, H. & Regitz, M. Römpp chemie lexikon. 3, (Thieme, 1996). 176.

[13] Chapman, P. M., Wang, F., Janssen, C., Persoone, G. & Allen, H. E. Ecotoxicology of metals in aquatic sediments: binding and release, bioavailability, risk assessment, and remediation. Can. J. Fish. Aquat. Sci. 55, 2221–2243 (1998).

[14] Martin, D., Vollenweider, P., Buttler, A. & Günthardt-Goerg, M. S. Bioindication of heavy metal contamination in vegetable gardens. Snow Landsc Res 80, 169–180 (2006).

[15] Hodgson, E., Mailman, R. B., Chambers, J. E. & Dow, R. E. Dictionary of toxicology. (Macmillan Reference London, UK, 1998).

[16] Scott, J. S. & Smith, P. G. Dictionary of wastewater and wastewater treatment. (IWA Publishing, Butterworths, London, 1981).

[17] Kabata-Pendias, A. Trace elements in soils and plants. (CRC Press, 2011).

[18] Revue de la pollution dans l'environnement acquatique africain. (FAO, 1994).

[19] Recherche google. La pollution par les métaux lourds. http:/crdp.ac- amiens.fr/ enviro/air/ air- maj 3- p 3-1 htm. (5 mai 2006).

[20] GALSOMIES L. Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).

[21] http://www.uoguelph.ca/cntc/publicat/toxtalk/french_toxtalk_w99.shtml. (consulté le 15/03/2020)

[22] ATSDR : Agence américaine des substances toxiques et du registre des maladies (Agency for Toxic Substances and DISEASE Registry), http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html. (consulté le 20/02/2020)

[23] USEPA : Agence américaine de la protection de l'environnement (United States Environmental Protection Agency): base de données IRIS (Integrated Risk Information System), http://www.epa.gov/iris/.(consulté le 08/04/2020)

[24] Classification de l'union européenne, http://www.kémi.se/nclass/default.asp. (consulté le 12/03/2020)

[25] IARC-CIRC : International agency for Research on cancer, Word HEALTH Organization-Centre international de recherche sur le cancer, Organisation mondiale de la santé : http://www.iarc.fr/ (consulté le 12/03/2020)

[26] Fiche toxicologique IRERIS: http://www.ineris.fr/(consulté le 12/03/2020)

[27] D. Chapman, Water quality assessments et FNSPON second édition. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).

[28] I. Bodek, W. Lyman, W. Reehl, D. Rosenblatt, Environmental Inorganic Chemistrie:Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988). [20] Mahan, B.H., Química. Curso Universitario. Fondo Educativo Interamericano S. A., 1987.

[29] A. Kabata, H. Pendias, Trace elements in soils and plants, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).

[30] C. N. Hewitt, M.B. Rashed, Organic lead compounds in vehicles, Exhaust. Apple. Organoment. Chem2. (1988) 25-100.

[31] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003. (1991).

[32] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Liobet, J. L. Domingo, Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator, Toxicol Environ. Chem. (RFA). 56 (1996) 119-132.

[33] A. Pichard, Plomb et ses dérives. Fiche INERIS-DRC-01-25590, ETSC Api/SD-N° Code 257-Version2. Doc. (2002) 1-83.

[34] J. Varet, BRGM. Communication au colloque "Santé-Environnement", Les Risques Cachés. 29 septembre (1999).

[35] J. Emsley, Les éléments chimiques, 2ème Edition Polytech. (1993).

[36] P. Harry, A. Caubet, G. Durand, C. Mathieu, J. Marionneau, Y. Mauras, P. Allain, Intoxications aigues par inhalation de chlorures de Zinc et d'aluminium (12 observations). J. Toxicol. Clin. Exper. (1989) 9, 359.

[37] S. Prasada, Essentially and toxicity of Zinc, Scand. J. Work. Env. Health. 19, Suppl. (1993) 1, 134.

[38] H. Muftah El-Naas, Sulaiman Al-Zuhair, Aanal Abu Alhaija, Removal of phenol from petroleum refinery wastewater through adsorption on date-pit activated carbon, Chemical Engineering Journal. United. Arab. Emirates. 162 (2010) 997-1005.

[39] J. Rodier, C. Bazin, J. P. Broutin, P. Chambon, H. Champsaur, L. Rodi, L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires et eaux de mer, 8éme Édition. (1996).

[40] R. Djeribi, Etude de l'adsorption de quelques ions métalliques sur charbon actif et effets des ultrasons sur leur désorption, Mémoire de Magister. Université d'Annaba. (2005).

[41] J. F. Blais, S. Dufresnes, G. Mercier, État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels, Revue des sciences de l'eau 12. (1999) 687-711.

[42] R. Perrin, S.P. Schorff, Chimie industrielle, 2ème Edition Masson. Octobre (1997).

[43] http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm (consulté le 04/05/2020)

[44] http://fr.wikipedia.org/wiki/Cobalt (consulté le 04/05/2020)

[45] M. Etienne, J. Bessiere, A. Walcarius "Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica." Sensor. Actuat. B-Chem. 2001 (76), 531-538.

[46] E. Chow, D.B. Hibbert, J.J. Gooding "Voltammetric detection of cadmium ions at glutathione-modified gold electrodes." Analyst 2005 (130), 831-837.

[47] H. Karami, M.F. Mousavi, M. Shamsipur "Flow injection potentiometry by a new coated graphite ion-selective electrode for the determination of Pb^{2+}." Talanta 2003 (60), 775-786.

[48] "Analyse portable des métaux lourds" www.sens-innov.com (consulté le 00/05/2020)

[49] P.R. Haddad, P.E. Jackson "Ion Chromatography-Principles and Applications" J. Chromatogr. Lib., Elsevier, Amsterdam, 1990, (46).

[50] L. Barron, M. O'Toole, D. Diamond, P.N. Nesterenko, B. Paull "Separation of transition metals on a poly-iminodiacetic acid grafted polymeric resin column with post-column reaction detection utilising a paired emitter-detector diode system." J. Chromatogr. A 2008 (1213), 31-36.

[51] L. Lambertsson, E. Bjorn. "Validation of a simplified field-adapted procedure for routine determinations of methyl mercury at trace levels in natural water samples using species-specific isotope dilution mass spectrometry." Anal. Bioanal. Chem. 2004 (380), 871-875.

[52] J.M. Mermet, E. Poussel. "Couplage plasma induit par haute fréquence spectrométrie de masse", Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation 1999 (P2720), 1-11.

[53] A.N. Anthemidis, G.A. Zachariadis, C.E. Michos, J.A. Stratis "Time-based on-line preconcentration cold vapour generation procedure for ultra-trace mercury determination - with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry." Anal. Bioanal. Chem.2004 (379), 764-769.

[54] J. Vandegans, A.M. de Kersabiec, M. Hoenig. "Spectrométrie d'absorption atomique", Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et Caractérisation (P 2825), 1-27.

[55] J. Sanz, J. C. Raposo, J. Larreta, I. Martinez-Arkarazo, A. de Diego, J.M. Madariaga "On-line separation for the speciation of mercury in natural waters by flow injection-cold vapour-atomic absorption spectrometry." J. Sep. Sci. 2004 (27), 1202-1210.

[56] R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer. "Analytical Chemistry" Wiley-VCH, Weinheim, 1998.

[57] A.P. de Silva, H.Q.N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A.J.M. Huxley, C.P. McCoy, J.T. Rademacher, T.E. Rice "Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches." Chem. Rev. 1997 (97), 1515-1566.

[58] C. Krause, T. Werner, C. Huber, O.S. Wolfbeis. "Emulsion-Based Fluorosensors for Potassium Featuring Improved Stability and Signal Change", Anal. Chem. 1999 (23), 5304-5308.

[59] P. Buhlmann, E. Pretsch, E. Bakker. "Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 2. Ionophores for Potentiometric and Optical Sensors" Chem. Rev. 1998 (98), 1593-1687.

[60] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch "Carrier-Based Ion-Selective Electrodes and Bulk Optodes. 1. General Characteristics", Chem. Rev. 1997 (97), 3083-3132.

Chapitre II:

Généralités sur le procède d'adsorption

Chapitre II :
Généralités sur le procède d'adsorption

II.1 Introduction

Tenant compte de l'hétérogénéité de la composition des rejets industriels en polluants, une chaine de traitement qui garantit l'élimination de polluants par étapes successives est nécessaire. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles dans l'eau par dessablage, dégrillage, déshuilage… suivie d'un traitement physico-chimique qui assure la séparation solide-liquide. Généralement les techniques de dépollution des eaux usées riches en ETM interviennent en deuxièmes étapes, ces procédés se divisent en deux types :

-Physique : Méthode de précipitation (coagulation, floculation, …)

Adsorption, osmose inverse, filtration, …

-Chimique : Oxydation, méthodes de complexation.

Avant de parler de l'adsorption de ces polluants, il est nécessaire de savoir à quels autres phénomènes ils sont soumis en milieux aqueux.

II.2. Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide

Dans une solution aqueuse, le contact entre un adsorbant (solide) et un adsorbat (métal) constitue un système biphasé, entre ces deux phases « solide-liquide » en contact s'effectuent des échanges, par la mise en jeu des réactions chimiques et/ou physiques. **Figure II.1** illustre l'échange des espèces qui peut avoir lieu au contact solide – solution.

Figure II.1 : Phénomènes d'échange au niveau de la zone intermédiaire solide–solution [1].

Dans cette partie nous allons décrire les principaux mécanismes qui peuvent avoir lieu lors de la rétention des cations métalliques dans un solide, en effet, à l'interface solide/ liquide

plusieurs processus physiquo-chimiques peuvent avoir lieu pour le piégeage des ETM, ces phénomènes sont bien décrits par **Figure II.2.** Proposée par Manceau et al en 2002.

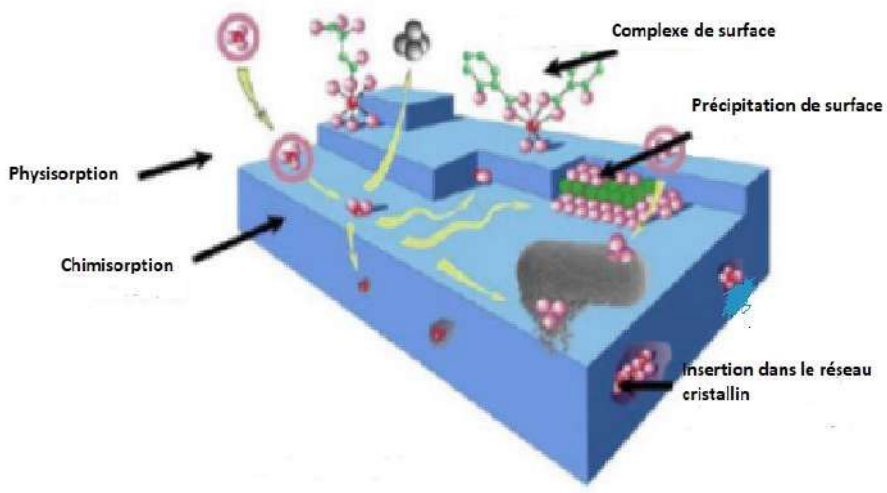


Figure II.2 : Différents modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide [1].

II.3. Précipitation

Dans une solution aqueuse, on peut décrire la précipitation par le passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide ; en effet, les métaux peuvent précipiter à la surface des particules solides dans l'eau sous l'influence de plusieurs paramètres tels que le pH, la température...

Dans un milieu naturel en présence de la matière organique, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [2].

Le produit de solubilité (Ks) est le principal paramètre qui permet de prévoir les équilibres de précipitation : en dépassant le produit de solubilité l'espèce chimique précipite. Ce processus est réversible en fonction de la concentration des éléments en solution et du pH. Lors des études d'adsorption, il est nécessaire de contrôler le pH pour éviter la précipitation des cations métalliques.

II.4. Complexation

En présence des ligands organiques tel que amines (-NH_2), carbonyles (C=O), des alcools (ROH) et des carboxyles (R-COOH) dans les rejets liquides, les ions métalliques peuvent être complexés par association avec ces ligands [3].

De nombreux travaux de recherche ont permis de mettre en évidence l'affinité des espèces organiques pour complexer les ions métalliques [2, 4].

II.5. L'adsorption

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Il est important de décrire et discuter d'abord le processus d'adsorption comme outil de dépollution des eaux, indépendamment du type de support solide considéré. L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les argiles et le charbon étaient déjà connus pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [5].

II.6. Principe de l'adsorption

L'adsorption, en traitement des eaux, est basée sur la propriété de certains matériaux (adsorbants) de fixer à leur surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant des substances dissoutes (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.), constituant les impuretés de l'eau à traiter. Cette adsorption peut être physique, chimique et même spécifique.

D'une manière générale, cette opération est un processus de transfert de matière de la phase gazeuse ou aqueuse vers la surface d'un adsorbant solide, qui met en jeu des forces, de faible intensité, appelées forces de Van der Walls et de Coulomb. Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à l'obtention d'un équilibre auquel correspond une concentration d'équilibre du soluté. La quantité du soluté adsorbée est liée donc à sa concentration résiduelle [6].

Le processus inverse est la désorption où les molécules initialement adsorbées migrent vers la phase gazeuse ou liquide. Ce processus n'est possible que dans des conditions thermodynamiques bien précises.

Les molécules adsorbées sur la surface du substrat se présentent généralement, soit sous la forme d'une couche en contact direct avec la surface, soit sous la forme de plusieurs couches de molécules adsorbées (**Figure II.3**). Dans le premier cas les molécules peuvent être

liées physiquement ou chimiquement à la surface du substrat. Dans le deuxième cas, l'adsorption dépend des interactions entre les couches successives de molécules [7].

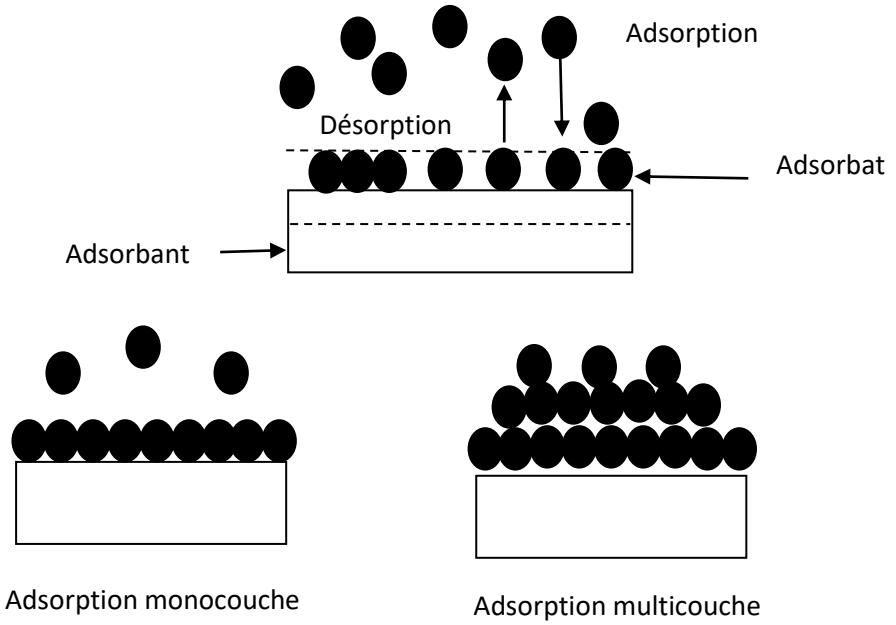


Figure II.3: Représentation schématique de l'adsorption et l'arrangement des couches d'adsorbat en monocouche, et multicouches [7].

II.7. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [8,9].

II.7.1 Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées.
Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de pair U(r), décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires, ces forces mises en jeu se résument en :

- forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$;
- forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$;
- forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précèdent, elles varient aussi en $1/r^6$;
- forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz. Ce type d'interaction se rencontre dans le cas des adsorbants contenant des ions (zéolithe) ou dans le cas d'adsorbants qui présentent des groupements de surface comme nous le verrons plus tard. Dans certains cas, l'interaction entre les atomes du solide et les molécules de gaz conduit à la formation de liaisons chimiques. Il s'agit alors de chimisorption.

II.7.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de200 kJ/mole (~ 20 kJ/mole dans le cas de l'adsorption physique). Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide [10].

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

Tableau II.1 : Principales différences entre la physisorption et la chimisorption [11, 12,13].

PROPRIETES	***PHYSISORPTION***	***CHIMISORPTION***
- Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
- Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
- Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en mono-couche
- Energie	Faible	Plus élevée
- Désorption	Facile	Difficile
- Cinétique	Très rapide	Très lente

II.8. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Figure II.4 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [14].

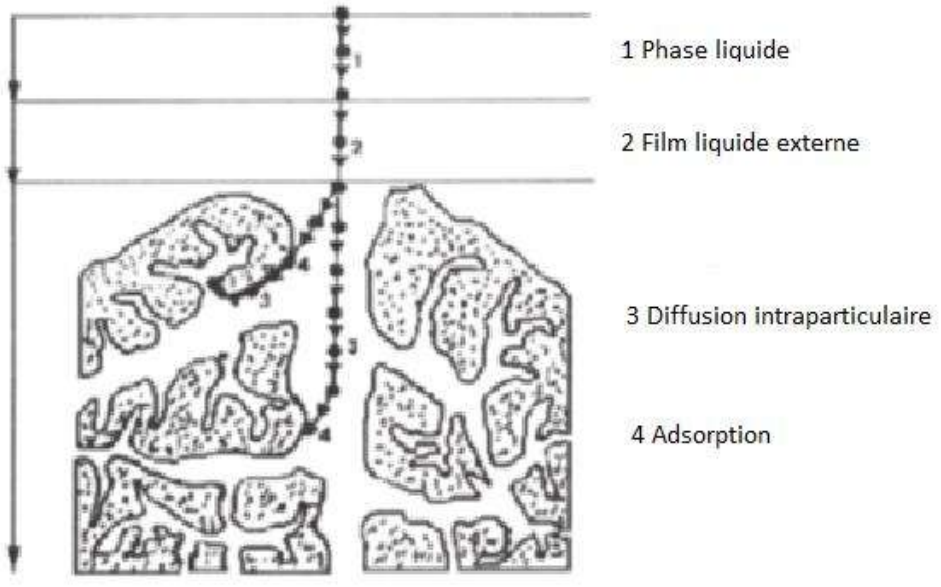


Figure II.4: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [15].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [16] **:**

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

-Liaisons de fortes énergies (> 80 kJ/mol) : liaisons ioniques et échanges de ligands ;

-Liaisons de faibles énergies (<80 kJ/mol) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes [17].

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

II.8.1. Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce mécanisme ne concerne que les produits sous forme cationique ou ceux qui peuvent le devenir, comme les bases faibles. Il s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives.

II.8.2. Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles, …) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbat, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption.

II.8.3. Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important.

II.8.4. Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau.

D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [17]

II.9. Principaux facteurs influençant le phénomène de l'adsorption

De nombreux paramètres et propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, parmi les plus importants nous citons [18-19] :

a- La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique.

b-Nature de l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- De sa concentration,
- De sa solubilité : selon la règle de Lundelius "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée".

c- La polarité

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

d- pH du milieu à traiter

L'élimination des métaux par adsorption dépend du pH du milieu à traiter vu que ce dernier influence la charge de surface des supports et contrôle le phénomène de sorption. De nombreux auteurs affirment que le pH de milieu à traiter influe sur l'adsorption des ions métalliques sur divers supports [20,22].

La technique de traitement dépendra de ce paramètre. Il est donc indispensable de l'optimiser.

e- Nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suivies :

- La surface spécifique : elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à 500 m^2/g, caractéristique d'une très forte microporosité ;
- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.), conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat ;
- La taille et la forme des particules : des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant ;
- La densité des particules : qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption ;
- La dureté et la résistance des particules : elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

II.10. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide.

L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non, et de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter [23, 27].

II.10.1. Types d'isothermes d'adsorption

Un certain nombre de modèles décrit les différents types d'isothermes d'adsorption. En outre, les différentes isothermes s'arrêtent à une pression de saturation *P*sat ; pression qui dépend du système adsorbat- adsorbant et de la température. Il est décrit dans la littérature six types d'isothermes d'adsorption selon la classification BDDT. (Brunauer, Deming, Deming, Teller). La forme générale de ces isothermes est présentée sur la Figure II.5: [28-29].

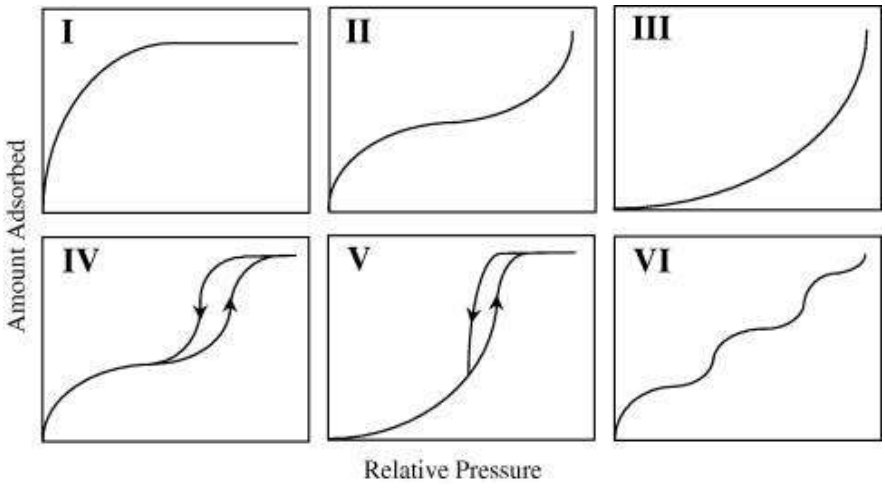


Figure II.5: Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller).

- Les isothermes de type **I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une adsorption monocouche, malgré l'augmentation de la pression : Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- Les isothermes de types **II** et **III** sont caractérisées par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre, elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux important. L'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche jusqu'à condensation capillaire ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées aux interactions entre les molécules et le solide. C'est une adsorption multimoléculaire.
- Les isothermes de type **IV** et **V** sont associées aux adsorbants plutôt méso-poreux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de

la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.

- L'isotherme d'adsorption à marches du type **VI** a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre « adsorption multicouche » sur une surface non poreuse.

II.11. Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration [30-31]. Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin- Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. $\mathbf{q_m}$ est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir est l'un des plus utilisés, $\mathbf{q_m}$ a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé.

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté $\mathbf{C_0}$ et la concentration finale du soluté $\mathbf{C_e}$. La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre $\mathbf{q_e}$ est donnée par l'équation suivante [32] **:**

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).v}{m} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

$\mathbf{q_e}$: quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

$\mathbf{C_0}$: concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

$\mathbf{C_e}$: concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

V : volume de la solution (L),

m : masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller).

II.11.1. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Le modèle de Langmuir représente bien les isothermes d'adsorption de type I. Il est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [33] et est basé sur les hypothèses suivantes :

- La surface du solide est uniforme,
- Il existe plusieurs sites d'adsorption à la surface du support,
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et par conséquent, une seule couche de molécule peut être adsorbée,
- Chacun de ces sites à la même affinité pour les impuretés en solution (une énergie d'adsorption constante),
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette isotherme est représentée par la relation [34,41] :

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

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

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

q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

II.11.2. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante [33, 35,36] qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou méso-poreux important. Il repose sur l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_F . C_e^{\,1/n} \qquad \text{(II.3)}$$

Avec :

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

q_e : quantité du produit adsorbé à l'équilibre par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g),

K_F et **n**: paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante :

$$\mathrm{Log}q_e = \mathrm{Log}K_F + \left(\frac{1}{n}\right).\mathrm{Log}C_e \qquad \text{(II.4)}$$

Graphiquement la relation Log q_e =f (Log C_e) nous permet de déduire les constantes de Freundlich K_F et n [37].

En conclusion, Langmuir repose sur des hypothèses rarement satisfaites, mais il reste le plus utilisable. Freundlich est fort proche de Langmuir aux concentrations moyennes et il est commode pour étudier les adsorbants naturels. Les deux principaux modèles sont linéaires en construisant un graphique aux dimensions appropriées [38].

Tableau II.2 : Les isothermes d'adsorption [38].

Isotherme	***Ordonnée***	***Abscisse***
Langmuir	*Ce/ qe*	*Ce*
Freundlich	*Log qe*	*Log Ce*

C'est en construisant un tel graphique qu'on découvrira lequel des isothermes convient le mieux au phénomène étudié : la démarche est donc purement empirique.

II.11.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation.II.5) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich [39].

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right).\mathrm{Ln}(A_T.C_e) = B\mathrm{Ln}A + B\mathrm{Ln}C_e \qquad \text{(II.5)}$$

Avec

b_T et **A_T** : constantes de l'isotherme de Temkin.

R : constante des gaz parfaits (8.314 J. k^{-1} mol^{-1}).

C_e (mg. L^{-1}) : concentration à l'équilibre

T (K) : température absolue.

II.11.4. Isotherme de Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich (équation.II.6) est basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes [40].

$$q_e = \frac{q_{max}(KL.C_e).n}{[1+KL.C_e]} \qquad (II.6)$$

Avec

$\mathbf{C_e}$ (mg. L^{-1}) : concentration à l'équilibre.

$\mathbf{q_e}$ (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

$\mathbf{q_{max}}$ (mg.g^{-1}) : capacité maximale d'adsorption.

K : constante de Langmuir.

n : constante déduite du modèle de Freundlich.

II.11.5. Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET) admet la formation de multicouches d'adsorbant, 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. Ce modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la concentration Cs de saturation [41].

$$\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_e}(\mathbf{C_0}-\mathbf{C_e})} = \left[\frac{\mathbf{1}}{(\mathbf{q_{max}}.\mathbf{K})}\right] + \left[\frac{K-1}{(q_{max}.K).[\frac{C_e}{C_0}]}\right] \qquad (II.7)$$

Avec

$\mathbf{C_e}$ (mg. L^{-1}) : concentration à l'équilibre.

$\mathbf{C_0}$ (mg. L^{-1}) : concentration initiale.

$\mathbf{q_e}$ (mg. g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre.

$\mathbf{q_{max}}$ (mg.g^{-1}) : capacité de rétention mono moléculaire.

K : constante de l'équation BET.

II.11.6. Isothermes de Dubinin-Radushkevish

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit [42]:

$$q_e = q_m.e^{-K'.\varepsilon^2} \qquad (II.8)$$

Avec

ε : Le potentiel de Polanyi $\varepsilon = (R.T).\ln(1 + 1/C_e)$.

q_e: La quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g).

q_m : La capacité d'adsorption (mg/g).

C_e : La concentration en équilibre des ions métalliques en solution (mg/l).

K' : Une constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ^2).

R : La constante universelle des gaz parfaits (KJ/K.mol).

T : Température (K).

L'isotherme de D–R peut être exprimée par sa forme linéaire comme suit :

$$\log(q_e) = \log(q_m) . -K'.\varepsilon^2 \qquad \text{(II.9)}$$

II.11.7. Isothermes de Toth

Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les données expérimentales de l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites [42]. L'application de cette équation est plus convenable pour l'adsorption en multicouches, similairement à l'isotherme de BET qui est un type spécifique de l'isotherme de Langmuir. L'équation peut être écrite comme :

$$q_e = \frac{Ce.qmT}{(\frac{1}{KT} + C_e.mT)^{1/mT}} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec

KT : La constante d'équilibre de Toth.

C_e: La concentration à l'équilibre (mg/l).

qmT : La capacité maximum de Toth (mg/g).

mT : L'exposant du modèle de Toth.

II.11.8. Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches [42]. Il est décrit par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e . \exp^{\frac{q_e}{q_m}} \qquad \text{(II.11)}$$

Avec

K_e : La constante d'équilibre d'Elovich (l /mg).

q_m : La capacité maximum d'Elovich (mg/g).

Si l'adsorption est décrite par l'équation d'Elovich, la constante d'équilibre et la capacité maximum d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de ln (q_e /C_e) en fonction du q_e.

II.12. Modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques.

II.12 .1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps [43]. La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide à adsorber le polluant [44]. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée [45], où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant [46].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1\left(q_{eq} - q_t\right) \qquad \text{(II.12)}$$

Où :

k_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}),

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg. g^{-1} d'adsorbant sec),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1} d'adsorbant sec),

t : temps de contact (min).

Apres intégration et l'application des conditions aux limites (t=0, q_t=0) et (t=t, q=q_t), l'équation équation.II.12 devient :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}.t \qquad \text{(II.13)}$$

En traçant Log (q_e – q_t) en fonction du temps t, on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle Lagergren.

II.12 .2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé [47-48]. L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [47]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, (Ho et coll.) posent l'équation suivante [48] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \qquad \text{(II.14)}$$

Où :

k_2 : la constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre (g.mg-1.min-1),

q_t : la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g),

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation II.14 donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2.q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}} \qquad \text{(II.15)}$$

II.13. Les applications industrielles de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Le phénomène d'adsorption des substances qui réagissent avec un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution.

-Application de l'adsorption en phase gazeuse

L'adsorption en phase gazeuse se concrétise dans plusieurs applications telle que le séchage d'air ou de gaz, le fractionnement de mélange d'hydrocarbures, la récupération des solvants volatil (benzène, acétone, etc.). Dans ce cas, les adsorbants solides sont largement utilisés pour purifier les gaz de leurs impuretés. Il faut citer en particulier l'application du charbon actif dans les masques à gaz, à la suite de travaux de (N. Zélinski) [50], qui a permis de sauver des milliers de vies humaines.

- Application de l'adsorption en phase liquide

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (purification et extraction) sont extrêmement nombreuses. Les traitements les plus importants [51,53] concernent :

- La décoloration des jus sucrés,
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales,
- Le traitement des eaux (élimination des métaux lourds, des odeurs, et de la matière organique),
- La dessiccation des produits organiques industriels.

II.14. Critères de choix d'adsorbants industriels

Les adsorbants industriels doivent répondre à un certain nombre de critères dont les plus importants sont :

- Haute capacité d'adsorption,
- Grande efficacité,
- Sélectivité élevée,
- Résistance physique,
- Inertie chimique,
- Aptitude à être régénéré facilement,
- Prix peu élevé.

II.15. Principaux adsorbants industriels

Certains adsorbants sont assez courants même à l'échelle industrielle et à titre d'illustration on peut citer :

- Les charbons actifs à base de carbone : préparés à haute température, utilisés pour la régénération des solvants, la purification de CO_2 et des gaz industriels [54].
- L'alumine (Al_2O_3, nH_2O) : l'alumine est produite par déshydratation thermique partielle de certaines alumines naturelles (bauxite) [55].
- Le gel de silice (SiO_2, nH_2O) : on obtient un gel de silice en neutralisant une solution de silicate de soude par un acide minéral dilué. Le produit final se présente sous forme de grains translucides.
- Le tamis moléculaire : préparé par traitement thermique des alumino- silicates de sodium ou de calcium, qui possèdent une structure cristalline et se caractérisent par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores [56].

II.16. Elimination des métaux lourds par adsorption

La littérature concernant l'élimination des métaux lourds en solution aqueuse est très variée [57].

II.16. 1. Quelques travaux réalisés

- Les résultats obtenus par J. Marin [41] pour l'élimination de cations métalliques polluants ou toxiques (cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc) contenus dans les eaux, sont promoteurs. L'élimination des métaux a été envisagée individuellement et en mélange, en régime discontinu et en régime dynamique et des capacités d'adsorptions expérimentales ont été évaluées. L'influence de certains paramètres (pH, présence de co-cations) sur l'élimination rapide du cation métallique a été discutée
- Dans les travaux de Eun Woo Shin et coll [42]. Les résultats de la cinétique et des isothermes d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du Cd est 3 à 4 fois plus importante (76.3–91.6 µ mol/g) que par l'écorce (24.8–28.3 µ mol/g). Pour les deux adsorbants, l'adsorption du Cd augmente avec le pH de la solution dans l'intervalle de 2–6 suggérant qu'elle est contrôlée par les groupes carboxyliques (RCOOH) de la surface.
- Katsuya Kaikake et coll [43] ont utilisé un adsorbant de type végétal, il s'agit des déchets de café. Dans le but d'examiner la sélectivité de l'adsorbant préparé, ils ont examiné l'adsorption de différents métaux tels que le Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) et le Fe (III), les résultats ont montré que la rétention dépend du pH avec un rendement de presque 100%. Le Cu(II), le Pb(II) et le Fe(III) sont adsorbés à pH 3 alors que Cd(II) et le Zinc (II) le sont à pH élevé. A pH égal à 2 il n'y a pas d'adsorption. La désorption du cadmium a été réalisée par un traitement d'acide chlorhydrique ou acide nitrique. Le pourcentage a atteint 90%. D'où il peut être conclu que ce support est capable d'éliminer les ions métalliques nocifs présents dans les eaux potables, eaux usées et les eaux souterraines.
- Mehmet Emin Argun et coll [20] ont décrit l'adsorption des ions des métaux lourds à partir des solutions aqueuses par la sciure de chêne modifiée par un traitement acide HCl. Ils ont examiné l'élimination de trois métaux Cu, Ni, et Cr, ainsi que la détermination de l'optimum de chaque paramètre comme la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, le temps de contact, et le pH. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant un intervalle de concentrations des ions métalliques s'étendant de 0.1 à 100 mg/l. Les efficacités maximales d'élimination étaient 93% pour le Cu (II) à pH 4, 82%pour Ni (II) à pH 8, et 84% pour le Cr (IV) à pH 3.

II.17. 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.

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

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, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Manceau, A., Marcus, M. A. & Tamura, N. Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-ray Techniques. Rev. Mineral. Geochem. 49, 341–428 (2002).

[2] Serpaud, B., Al-Shukry, R., Casteignau, M. & Matejka, G. Adsorption des métaux lourds (Cu, Zn, Cd et Pb) par les sédiments superficiels d'un cours d'eau: rôle du pH, de la température et de la composition du sédiment. Rev. Sci. Eau 7, 343 (1994).

[3] Ringbom, A. Les complexes en chimie analytique. (1967).

[4] Park, J. H. et al. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal(loid) contaminated soils. J. Hazard. Mater. 185, 549–574 (2011).

[5] S. Knani, thèse de Doctorat, (2007). Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique Statistique. Université de Monastir, Tunis.

[6] F. Stoeckli, A. Lavanchy et D. Hugi-Cleary. Dubinin's theory : a versatile tool in adsorption science, in "Fundamentals of Adsorption FOA6". F. Meunier Ed, Elsevier Oxford, 1998, Vol. 6, p. 75-80.

[7] J. Fripiat, J. Chaussidon et A. Jelli. Chimie-Physique des phénomènes de surface: Application aux oxydes et aux silicates. Ed., Masson et Cie, (1971) Paris.

[8] A. H. Berger et A. S. Bhown. Comparing Physisorption and Chemisorption Solid Sorbents for use Separating CO2 from Flue Gas using Temperature Swing Adsorption. Energy Procedia., 2011, Vol. 4, p. 562–567.

[9] E. Mechrafi, thèse de Doctorat, (2002). Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Université Mohammed V, Faculté des Sciences-Rabat, Maroc.

[10] F.Ahmed Chekkat. Utilisation des adjuvants minéraux en traitement des eaux de surface usées. Thèse de magister, Université d'Annaba, 2002.

[11] C.E. Chitour, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2éme Edition, Alger, (1981).

[12] N.Seghairi, S.Achour, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994.

[13] D.M. Ruthven, principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York, 1984.

[14] Oubagha N., (2012). Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Thèse de Doctorat, université mouloud mammeri,tizi ouzou, p22-23.

[15] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., (2000). Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58.

[16] Barka N., (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.

[17] Bouziane N, "Élimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sue la bentonite et le charbon actif en poudre". Mémoire de Magister. Université Menttouri de Constantine, Algérie, (2007).

[18] M. Mekaoui, thèse de Doctorat d'Etat, (2001). Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau. Université Mohammed V, Faculté des Sciences Rabat.

[19] F. Bouchemal et S. Achour., Essais d'Adsorption de la Tyrosine sur Charbon Actif en Grains et en Poudre, Larhyss Journal, 2007,Vol.6, p. 81-89.

[20] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et M. Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 141, p. 77–85.

[21] D. Hamane , Z. Bendjama . Adsorption de Pb(II) par la sciure de bois d'Eucalyptus. Récents Progrès en Génie des Procédés, 2005, Numéro 92, Ed. SFGP, Paris, France

[22] S. Paul, D. Bera, P. Chattopadhyay et L. Ray. Biosorption of Pb(II) BY Bacillus Cereus M116 Immobilized In Calcium Alginate Gel. Journal for Hazardous Substance Research, 2006, Vol. 5.

[23] A. Benard, (2003) Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 296p.

[24] P. H. Jacobs, T. D. Waite, (2004) The role of aqueous iron (II) and manganese (II) in sub-aqueous active barrier systems containing natural clinoptilolite. Chemosphere, 54, 313-324.

[25] A. Manceau, M. A. Marcus, N. Tamura, (2002) Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature. Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, 49, 341-428.

[26] J. Lions, (2004) Etude hydrogéochimique de la mobilité de polluants inorganiques dans des sédiments de curage mis en dépôt: expérimentations, études in situ et modélisation. Thèse de doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris. France 248p.

[27] C. Blanchard, (2000) Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 301p.

[28] S. Brunauer, p. H. Emmet and E Teller, (1967) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am, Chem. Soc, 60, 309- 309. Solid-Gas interface volume 1, Edward Arnold Ltd, London.

[29] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller (1940) on a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. Journal of the American Chemical Society. 62, 1723-1732.

[30] G. Limousin, J.P.Gaudet, L.Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse et M.Krimissa. Sorption

isotherms : a reviews on physical bases, modelling and measurement. Applied Geochemistry, 2007, Vol. 22, p. 294-275.

[31] G. Rorrer, F. Huang et M. A. Hussein. Synthesis of porous magnetic chitosane beads for removal of cadmium ions from waste water. Ind. Eng. Chem. Res.,1993, Vol. 32, p. 2170-2178.

[32] A. O¨zer. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions by sulphuric acid-treated wheat bran. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 141, p. 753–761.

[33] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.Shyam, L. Kenneth et M. Dorris. The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper. J. of Hazardous Material, 2000, Vol. 80, p. 33-42.

[34] A. A. Attia, S. A. Khedr et S. A. Elkholy. Adsorption of chromium ion (VI) By acid activated carbon. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2010,Vol. 27, No. 01, p. 183 – 193.

[35] W. J. Weber, P. M. Mc Ginley et L. E. Katz. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. Water Research, 1991, Vol. 25, p.499 - 528.

[36] E.L. Slejko et M. Dekker. Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application. Edited M. Dekker, (1985) New York.

[37] M.L. Zhou, G. Martin, S. Taha et F. Santanna. Adsorption isotherm comparison and Modeling in liquid phase onto activated carbon. Wat. Res., 1998, Vol. 32, p. 1109-1118.

[38] I. Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Journal of the American Chemical society, 1918, Vol. 40, p.1361.

[39] Temkin M.J, Pyzhev V, "Recent modifications to Langmuir isotherms, Acta Physicochimica. U.R.S.S", V 12, 217-222, (1940).

[40] Fujiwara K. et al, "Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified cross linked chitosan resin, Journal Hazardouz", Materials V 146, Issues 1-2, 39-50, (2007).

[41] Chitour C.E, "Physico-chimie des surfaces", O.P.U, V 2 Alger, (1992).

[42] Gherbi N, "Étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels", Thèse Dr, Université Menttouri de Constantine, Algérie, (2008).

[43] S. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 1898, Vol. 24, p.1–39.

[44] L. Lian, L.Guo et A. Wang. Use of CaCl2 modified bentonite for removal of Congo red dye from aqueous solutions. Desalination, 2009, Vol. 249, p. 797–801.

[45] R.R. Sheha. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, Vol. 310, p. 18–26.

[46] Z. Bouberka, A. Khenifi, H. Ait. Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar et Z. Derriche. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. J. Hazard. Mater., 2009, Vol.162(1),

p. 378-85.

[47] Y.S. Ho et G. McKay. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. Process Safety and Environmental Protection. 1998, Vol. 76 (4), p.332-340.

[48] Y.S. Ho et G. McKay. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Research, 2000, Vol. 34 (3), p. 735-742.

[49] Y.S. Ho et G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 1999, Vol. 34 (5), p. 451-465.

[50] A. B. Kozhevnikov. Stalin's great science: the times and adventures of Soviet physicists . Imperial College Press, 2004, p. 10–11.

[51] O. Hamdaoui. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. B135, p. 264–273.

[52] D. Angelova, I. Uzunov, S. Uzunova, A. Gigova et L. Minchev. Kinetics of oil and oil products adsorption by carbonized rice husks. Chemical Engineering Journal, 2011, Vol.172, Issue 1, p. 306-311.

[53] A.S. Abdul, T.L. Gigson, D.N. Rai. Selection of Surfactants for the Removal of Petroleum Products from Shallow Sandy Aquifers. Ground Water, 1990, Vol.28, N06, p.920-926.

[54] M. Pellerano, P. Pré, M. Kacem et A. Delebarre.CO2 capture by adsorption on activated carbons using pressure modulation. Energy Procedia, 2009, Vol. 1, p. 647-653

[55] M. M. Abd El-Latif, A. M. Ibrahim, M. S. Showman et R. R. Abdel Hamide. Alumina/Iron Oxide Nano Composite for Cadmium Ions Removal from Aqueous Solutions. International Journal of Nonferrous Metallurgy, 2013, Vol. 2, 47-62.

[56] V. E. Skazyvaev, S. S. Khvoshchev et S. P. Zhdanov. Molecular-sieve properties of synthetic chabazites. Physical Chemistry. 1976, Vol. 25, Issue 1, p. 12–16.

[57] M. E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir et M. Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. Journal of Hazardous Materials, 2007, Vol. 141, p. 77–85.

[58] J.Marin, thèse ADEME, (2001). Elimination de cations métalliques en solutions aqueuses par de la sciure de bois d'épicéa. Faculté de Sciences, Limoges.

[59] E. W. Shin, K.G. Karthikeyan et M. A. Tshabalala. Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood. Bioresource Technology, 2007, Vol. 98, p. 588–594.

[60] K. Kaikake, K. Hoaki, H. Sunada , R. P. Dhakal et Y. Baba. Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of cadmium (II). Bioresource Technology, 2007, Vol. 98, p. 2787–2791.

[61] Sedira N, "Étude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes", Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, (2013).

Chapitre III :

Techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation

Chapitre III :
Techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation

III.1. Introduction

L'intelligence artificielle (I.A) au sens le plus large, signifierait l'aptitude d'une machine à effectuer le même type de fonctions et/ou de raisonnement qui caractérisent la pensée humaine [1]. Les techniques de l'intelligence artificielle (I.A) sont de plus en plus utilisées comme une alternative à d'autres approches classiques ou comme des composants dans des systèmes intégrés. Elles ont été utilisées pour résoudre des problèmes pratiques complexes dans divers domaines. Les techniques d'I.A ont les caractéristiques suivantes : apprentissage à partir d'exemples, tolérances vis-à-vis des pannes dans le sens où elles sont capables de traiter des données bruitées et incomplètes, capacité de traiter des problèmes non-linéaires, et une fois constituées, elles peuvent effectuer la prévision et la généralisation à grande [2].

Les systèmes à base d'I.A sont développés et déployées dans de nombreuses applications, principalement en raison de leur raisonnement symbolique, de leur flexibilité et des capacités d'explication. L'I.A a été utilisée et appliquée dans différents secteurs, tels que l'ingénierie, l'économie, la médecine, l'armée, etc. Elle a également été appliquée pour la modélisation, l'identification, l'optimisation, la prévision, et le contrôle de systèmes complexes et/ou non-linéaires.

III.2. Réseaux de neurones artificiel

Les réseaux de neurones sont des systèmes de traitement de l'information dans la structure s'inspire du celle du système nerveux [3]. Vu sa capacité d'auto-apprentissage, cette méthode est utilisée pour résoudre les problèmes les plus complexes [4].

Le domaine de calcul par réseaux de neurones a mûri au cours de la dernière décennie et a trouvé de nombreuses applications industrielles. Les réseaux de neurones sont maintenant couramment utilisés dans les processus de contrôle, de fabrication, de contrôle de la qualité, de la conception du produit, d'analyse financière, de la détection des fraudes, de l'approbation du prêt, de la reconnaissance vocale et d'exploration de données [5].

III.2.1. Historique

Le début des premiers travaux associés à cette étude s'est déroulé dans les années 40 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[6].

Un peu plus tard, Donal Hebb 1949, psychologue canadien, tentait d'expliquer les effets d'apprentissage, de mémoire et de conditionnement à partir d'un groupe de la cellule, après la publication de cette théorie, Ressemblât 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 [6].

Dans la même période B.Widrow 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 Madalinepour apprendre à atténuer le bruit des lignes téléphoniques, celle-ci est à l'origine de l'algorithme de rétro-propagation de gradient. Nilsson 1965, publie la "machine learning" qui construit les fondements mathématiques de l'apprentissage automatique pour la reconnaissance de formes. Ensuite Papert et Minsky ont démontré clairement les limites du perceptron, et la nécessité de plusieurs couches identiques à celui-ci pour résoudre les problèmes les plus complexes [6].

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. De nouvelles découvertes contribuant au retour de cette approche comme par exemple, le modèle de Hopfield 1982, (les mémoires associatives) est un réseau à apprentissage nn 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 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 [6].

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, ont permis la résolution des vieux problèmes en mettant en œuvre l'algorithme d'apprentissage de rétro- Propagation.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 [6].

III.2.2. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels sont amplement admis comme technologie présentant une manière alternative d'aborder des problèmes complexes et mal définis et sont susceptibles

d'apporter des solutions efficaces et élégantes. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications dans divers domaines. Ils sont particulièrement utilisés dans la modélisation de systèmes et dans le contrôle de processus. Un premier modèle neuronal fut élaboré en 1943 par Mc Culloch et Pitts [7], se basant sur une analogie quasi directe avec le neurone biologique.

L'idée principale des réseaux de neurones est la suivante : On se donne une unité simple, un neurone (appelé neurone formel), qui est capable de réaliser des calculs élémentaires. On relie ensuite un certain nombre de ces unités sous forme de réseau capable de résoudre un problème plus complexe. La structure, la taille du réseau et le mécanisme d'apprentissage utilisé dépendent du type et de la complexité de l'application en question.

III.2.3. Neurone biologique

Le cerveau humain est considéré comme le siège de l'intelligence, de la créativité, de la conscience, de l'émotivité et de la mémoire. Très tôt l'Homme s'est intéressé à cet objet complexe, en essayant de percer le secret de son mode de fonctionnement. Cette "machine" surprenante est en effet composée des petites cellules très particulières, les neurones. Ce sont des cellules de communication. Elles sont cent milliards dans notre système nerveux ! Autant que le nombre d'étoiles de notre galaxie. Ce sont des cellules branchées qui reçoivent et transmettent à tout instant des signaux électriques au moyen de plusieurs centaines de milliards d'interactions et qui ont la capacité de croître et d'établir sans cesse de nouvelles connexions. Elles forment un gigantesque et inextricable réseau de réseau de neurones qui étend ses prolongements à tout notre corps. Un génial réseau qui règle notre vie [8].

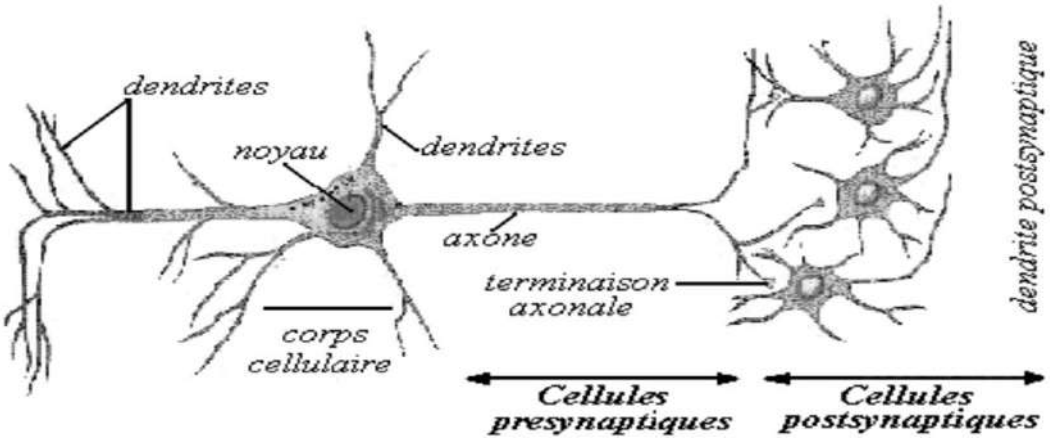


Figure III.1 : Anatomie d'un neurone biologique [9].

III.2.4. Neurone formel

Un neurone formel ou artificiel, aussi fréquemment appelé neurone de Mc Culloch et Pitts, est la représentation mathématique simplifié d'un neurone biologique. Un neurone possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieures, et une sortie. La valeur de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids de connexions ou poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire (dite fonction d'activation) de cette somme pondérée. Le résultat obtenu provoque ou non le déclenchement d'un potentiel d'action suivant le dépassement d'un seuil, et sert à son tour d'entrée à d'autres neurones (figure III.2**)**. Un neurone formel peut être défini par les cinq éléments suivants [10].

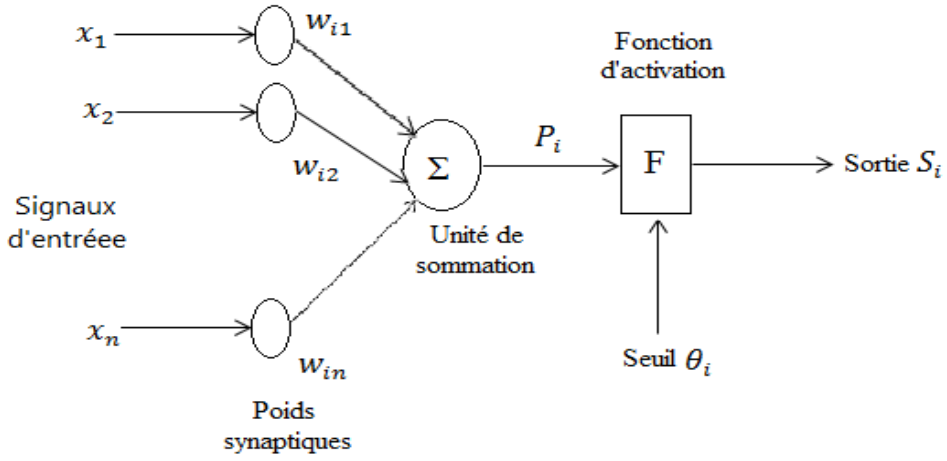


Figure III.2 : Neurone formel.

III.2.4.1. Entrées "Xi"

Typiquement, les valeurs d'entrée 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[10].

III.2.4.2. Poids synaptiques "Wi"

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 optimal est souvent un compromis entre temps de

calcul, minimisation de l'erreur et conservation de la capacité de généralisation pour le réseau [10].

III.2.4.3. Seuil "θ"

Le seuil est un nombre réel qui est soustrait de la somme pondérée des valeurs d'entrée[10].

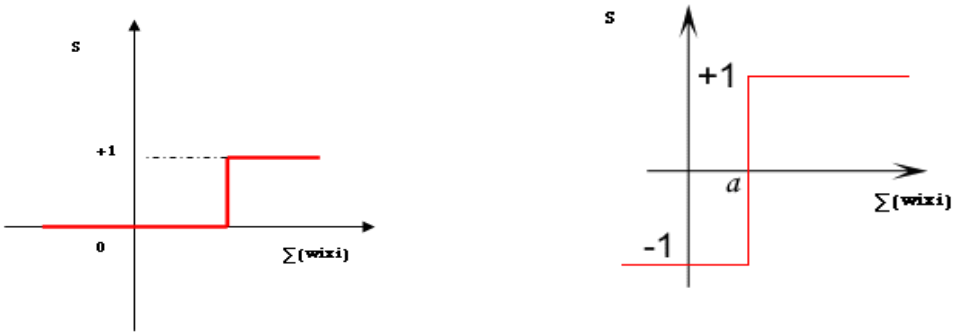
III.2.4.4. Fonctions d'activation d'un neurone formel

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 de transitions les plus utilisées actuellement dans le cadre des réseaux neuronaux [11].

III.2.4.4.1. Fonction binaire a seuil

Elle a été utilisée par Mc Culloch et Pitts dans leur modèle du neurone formel. Elle fait passer l'activation du neurone d'une valeur à une autre dès que l'entrée résultante dépasse un certain seuil (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 est 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 [6] :

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



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

Figure III.3 : Fonction binaire à seuil [6].

III.2.4.4.2. Fonction identité

L'état est calculé à l'aide de l'équation suivante :

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

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 Kohonen,T pour construire son modèle de mémoires associatives [6].

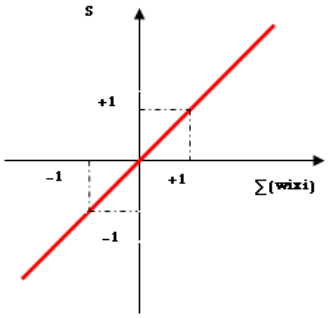


Figure III.4 : Fonction identité [6].

III.2.4.4.3. 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) [6].

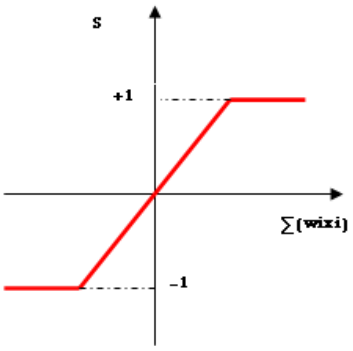


Figure III.5 : Fonction linéaire à seuil [6].

III.2.4.4.4. Fonction continue non linéaire

-Fonction sigmoïde exponentielle

La fonction sigmoïde est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée. Vu ses nombreux avantages (continuité et différentiable), ce type de fonction est généralement employé dans le réseau de neurones multicouches (figure.III.6). L'équation qui définit l'état du neurone est [6].

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

Pour $0<F(P)<+1$

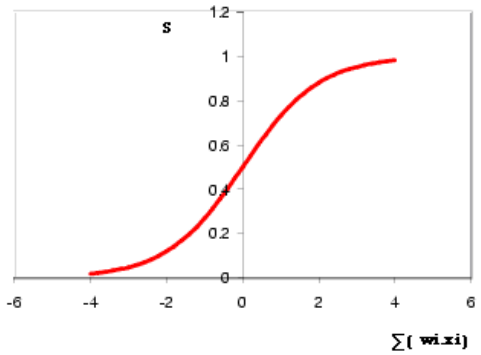


Figure III.6 : Fonction sigmoïde exponentielle [6].

-Fonction sigmoïde tangentielle

C'est une autre fonction sigmoïde forte répandue (figure III.7). L'équation qui définit l'état du neurone est [6].

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

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

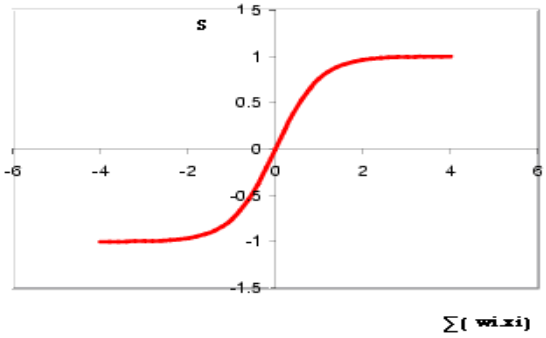


Figure III.7 : Fonction sigmoïde tangentielle [6].

III.2.4.4.5. Fonction Gaussienne

Cette fonction n'est pas monotone croissante, elle est souvent employée dans les réseaux RBF [6].

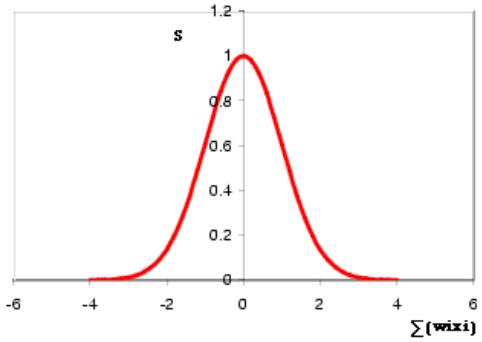


Figure III.8 : Fonction gaussienne [6].

Dans une étude comparative de fonction d'activation, la fonction sigmoïde s'est révélée meilleure en termes de capacité d'approximation Mhaskar H. et Micchelli C. 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. [6].

III.2.4.5. Sortie du neurone"S"

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 [6].

III.2.5. Réseau de neurones formels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels regroupent en réseaux un certain nombre de neurones formels connectés entre eux de diverses manières. Un réseau est défini par sa topologie, qui

représente le type de connexion existant entre les divers neurones du réseau, par la fonction d'activation qui le caractérise et par les méthodes d'apprentissage utilisées pour trouver une relation non linéaire optimale par approximation entre les variables d'entrées et de sorties [5].

III.2.5.1. Typologies de réseau de neurone artificiel

Les neurones sont connectés entre eux de diverses manières :

- Réseau multicouche à connexion total

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, Les couches intermédiaires n'ayant aucun contact avec l'extérieur sont appelés couches cachées [3].

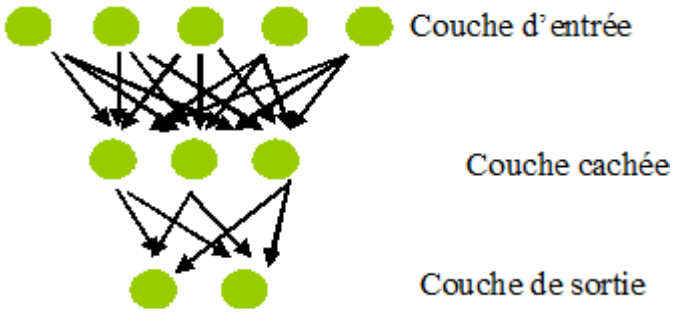


Figure III.9 : Réseau multicouche.

- 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.10). Les connexions sont donc moins nombreuses que dans le cas d'un réseau multicouche classique [3].

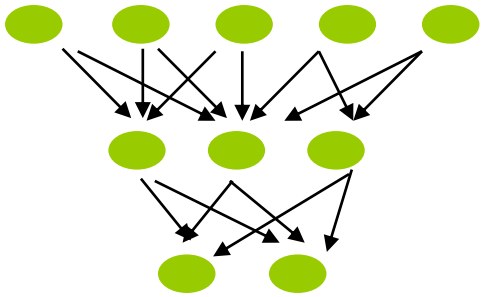


Figure III.10 : Réseau à connexions locales.

- 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 [3].

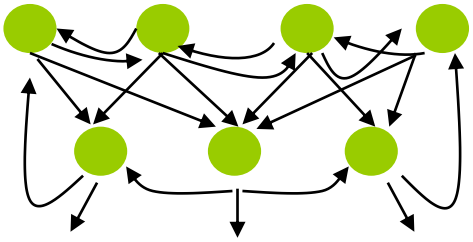


Figure III.11 : Réseau à connexions récurrentes.

- Réseau à connexion complexe

C'est la structure d'interconnexion la plus générale. Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau [3].

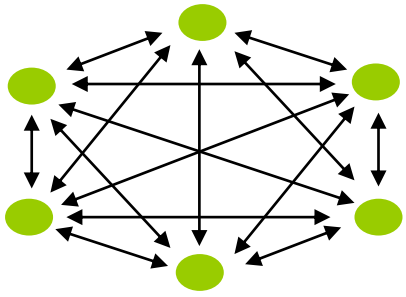


Figure III.12 : Réseau à connexion complexe.

III.2.6. Architecture d'un réseau de neurones

Un réseau de neurones est un maillage de plusieurs neurones, généralement organisé en couches. Ce réseau dispose de deux couches principales une d'entrée et une autre de sortie reliées par le biais de couches de connexions modifiables dites cachées.

On peut distinguer deux types de réseaux de neurones : les réseaux non bouclés et les réseaux bouclés.

- **Réseaux non bouclés** : l'information dans ces réseaux se propage des entrées vers les sorties, sans aucune rétroaction. Chaque neurone dans une couche est relié par des connexions avec tous les neurones de la couche suivante et de la couche précédente sans qu'il n'y ait de connexions entre neurones d'une même couche.

Les réseaux de neurones non bouclés sont des outils statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, de modélisation de processus statiques non linéaires.

- **Réseaux bouclés** : les réseaux de neurones bouclés ont des connexions récurrentes qui ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau non bouclé. Un réseau de neurones bouclé est donc un système dynamique, régi par des équations différentielles ; comme l'immense majorité des applications sont réalisées par des programmes d'ordinateurs, on se place dans le cadre des systèmes à temps discret, où les équations différentielles sont remplacées par des équations aux différences.

Dans notre étude, nous avons adopté le modèle le plus couramment utilisé, le Perceptron Multi- couches, illustré par la figure III.13 et dont le principe est exposé dans ce qui suit.

III.2.7. Perceptron multicouche

Le perceptron multicouche (Multi layer perceptron MLP) est un réseau de neurones non bouclé caractérisé par une structure bien particulière [12]. La figure III.13 illustre la structure de ce type de réseau. Ses neurones sont organisés en couches successives où les informations circulent dans un seul sens, de la couche d'entrée vers la couche de sortie. Les neurones d'une même couche ne sont pas interconnectés. Un neurone ne peut envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne. Le réseau est formé de plusieurs couches, qui s'appellent, par convention :

- couche d'entrée : cette couche représente toujours une couche associée aux entrées du système, composée des cellules d'entrée qui correspondent aux *k* variables d'entrée.
- couche(s) cachée(s) : chaque couche est composée de p neurones, dont la fonction d'activation est de la famille des courbes en "S" bornées. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur et sont appelés neurones cachés [13].
- couche de sortie : elle est constituée par la valeur de sortie de la combinaison linéaire des fonctions sigmoïdes de la couche cachée.

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées. Ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et programment une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties, à l'aide de la transformation non linéaire [14].

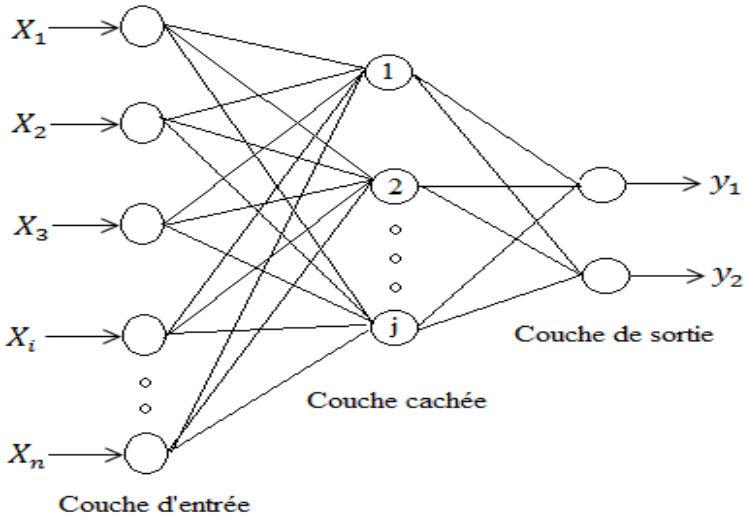


Figure III.13 : Perceptron multicouche.

III.2.8. Optimisation de la structure du réseau

La détermination de l'architecture optimale est basée sur diverses méthodes empiriques mettant en jeu plusieurs tests statistiques da validation. Comme nous l'avons mentionné, nous avons retenu le Perceptron Multicouches comme base du modèle. Nous structurerons ce réseau en précisant le nombre de couches et de neurones cachés pour que le réseau soit en mesure de reproduire ce qui est déterministe dans les données. La performance du modèle de PMC est aussi validée par d'autres paramètres statistiques des phases d'apprentissage et du test et qui correspondent au nombre optimal de neurones de la couche cachée.

III.2.9. Apprentissage

Une fois l'architecture choisie, elle doit subir une phase d'apprentissage. Cette dernière consiste à calculer les poids w_i de telle manière que les sorties du réseau de neurones soient, pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage, aussi proches que possibles des sorties désirées. Celles-ci correspondent à la valeur de la fonction que l'on veut approcher ou à la sortie du processus que l'on veut modéliser [15]. L'apprentissage correspond donc à la phase du développement du réseau durant laquelle les coefficients de la régression sont modifiés jusqu'à l'obtention du comportement désiré. Il existe deux types d'apprentissage, supervisé ou non supervisé.

- L'apprentissage est dit supervisé lorsque les exemples sont constitués des couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie désirée). Tout le problème de l'apprentissage supervisé consiste, étant donné un ensemble d'apprentissage de n couples (entrée-sortie associée), à déterminer le vecteur des poids *wi* d'un réseau capable de mettre ces informations en correspondance.
- L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches des réponses à des valeurs d'entrée similaires.

III.2.10. Méthodologie de synthèse

La synthèse des réseaux de neurones artificiels est illustrée sur l'organigramme présenté sur la figure III.14. Afin d'établir une base de données fiables et représentatives quatre étapes sont suivies :

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

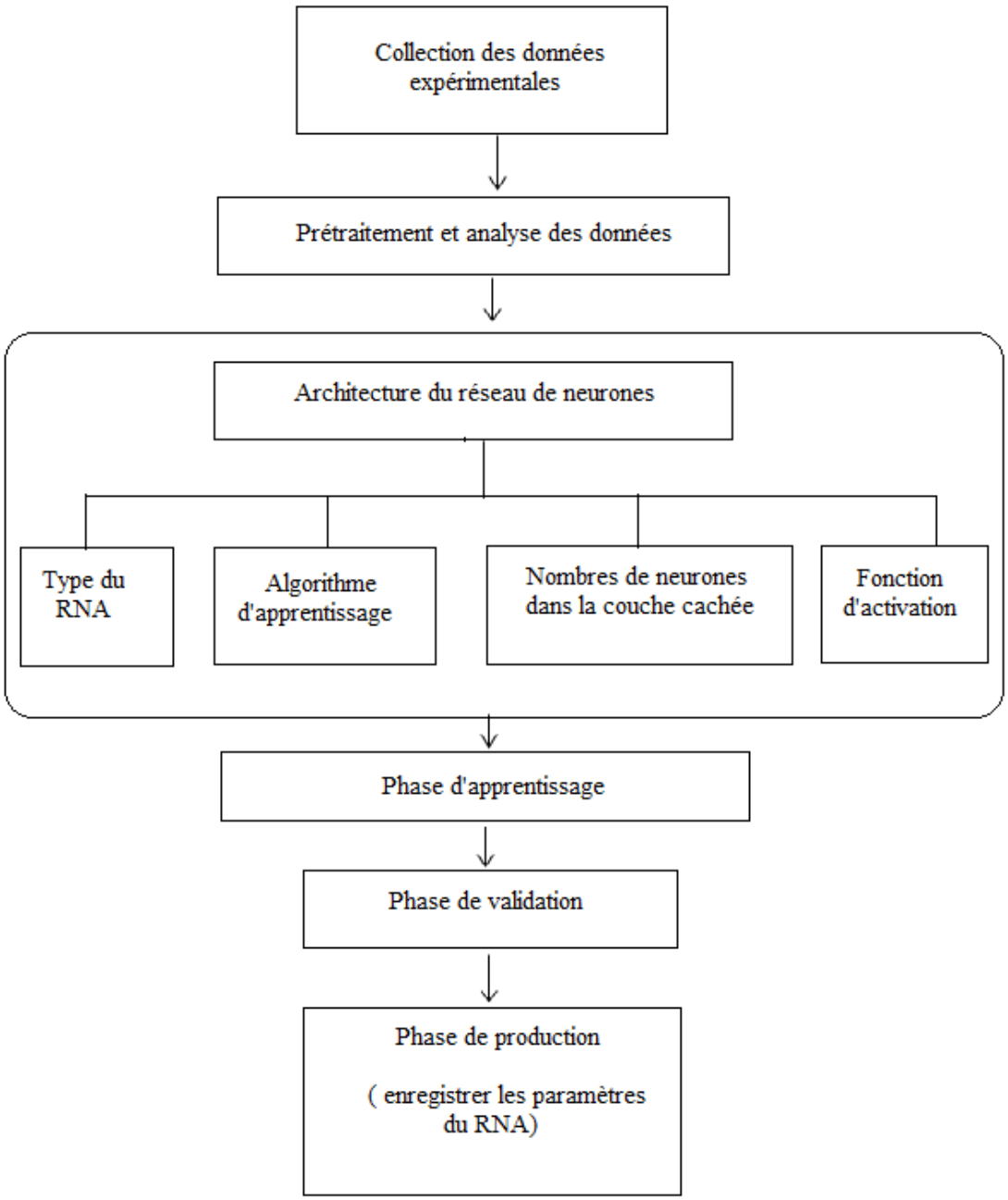


Figure III.14: Organigramme de la synthèse d'un modèle neuronal.

III.3. Modélisation par les systèmes neuro-flous

III.3.1. La logique floue

La logique floue a été développée par Zadeh (1965) qui a proposé de modéliser un système complexe par un raisonnement "approximatif" basé sur des variables linguistiques et des sous-ensembles flous [16]. Un sous-ensemble flou A est défini sur un domaine physique appelé univers de discours U, et par une fonction d'appartenance F(x) qui associe, à chaque élément x de U, le degré de vérité (d'appartenance) f(A) à X compris entre l'intervalle 0 et 1, soit, et cela contrairement à la logique classique où le degré d'appartenance ne peut prendre que deux valeurs (0 ou 1).

Les systèmes flous s'appuient sur une représentation de la connaissance sous forme de règles "Si … Alors" qui permettent de représenter les relations entre les variables d'entrée et de sortie dont l'expression générique est de la forme :

Si (Antécédent)	**Alors** (Conséquent)	(III.7)
Si (X est A)	**Alors** (Y est B)	(III.8)

La modélisation d'un système entrée/sortie par la logique floue passe par trois étapes essentielles illustrées sur la figure III.15:

- La fuzzification des variables d'entrée, qui consiste à transformer les entrées numériques disponibles en parties floues. Il est alors possible d'associer à des variables des coefficients d'appartenance à des sous-ensembles flous prenant des valeurs dans l'intervalle [0, 1].
- L'inférence floue, composée par la base de règles et par la base de données. La combinaison des entrées avec les règles floues permet de tirer des conclusions.
- La défuzzification qui est l'opération inverse de la fuzzification. Elle convertit les parties floues relatives aux sorties du mécanisme d'inférence en sorties numériques.

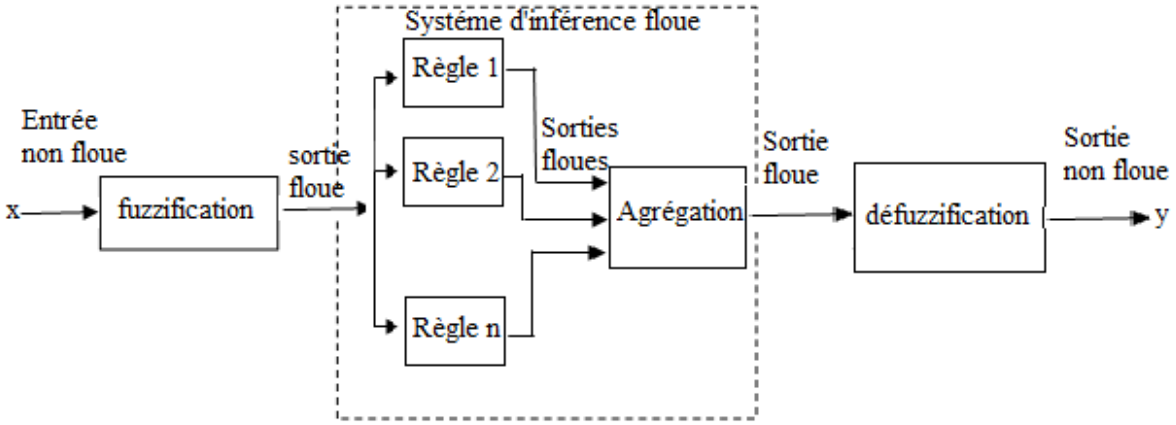


Figure III.15: Système d'inférence floue.

III.3.2. Système Neuro-Floue :

L'utilisation conjointe des méthodes neuronales et floues dans des modèles hybrides permet de tirer des avantages, principalement, des capacités d'apprentissage des réseaux de neurones, ainsi que la lisibilité et la souplesse de la logique floue. La figure III.16 résume le principe du système neuro-flou qui représente l'intersection entre la logique floue et les réseaux de neurones.

Le principal type d'association entre réseaux de neurones et systèmes flous est le cas où un système d'inférence flou est mis sous la forme d'un réseau multicouche [17], dans lequel les poids correspondent aux paramètres du système, l'architecture du réseau dépendant du type de règles et des méthodes d'inférence, d'agrégation et de défuzzification choisies. Nous nous limiterons, dans la suite, à la présentation du modèle ANFIS, lequel est le plus utilisé dans ce domaine.

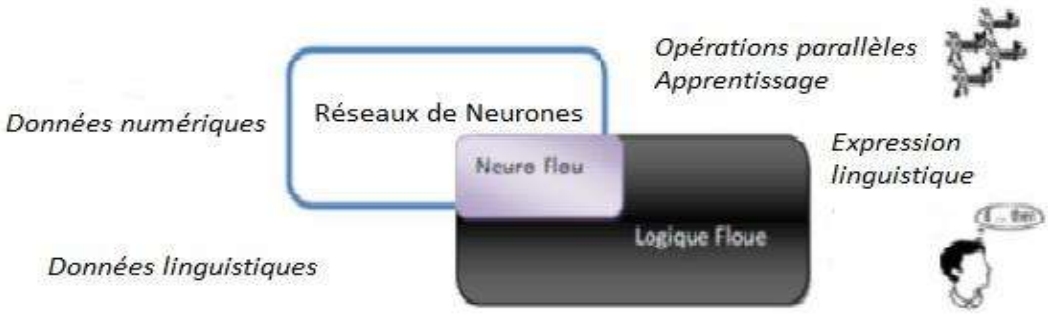


Figure III.16: Principe du système neuro-flou [17].

III.3.3. Système d'Inférence Neuro-Floue Adaptatif (ANFIS) :

Le modèle ANFIS (Adaptif Neuro Fuzzy Inference System) développé par Jang (1993) est un approximateur universel [18]. ANFIS est une technique qui incorpore les concepts de la logique floue dans les réseaux de neurones. Ce modèle simule la relation entre l'entrée et la sortie d'un processus à travers un apprentissage hybride pour déterminer la distribution optimale des fonctions d'appartenances. Il est basé sur les règles floues "Si … Alors" de Takagi et Sugeno [19]. L'architecture équivalente du modèle comporte cinq couches, chacune comportant plusieurs noeuds, comme le montre la figure III.17. Les noeuds carrés (adaptatifs) représentent des fonctions avec des paramètres à apprendre, alors que les noeuds circulaires représentent des opérations fixes.

Pour décrire le principe de l'ANFIS, considérons le système d'inférence floue qui contient deux entrées *x* et *y* et une seule sortie *z* donné par le schéma de la figure III.17.

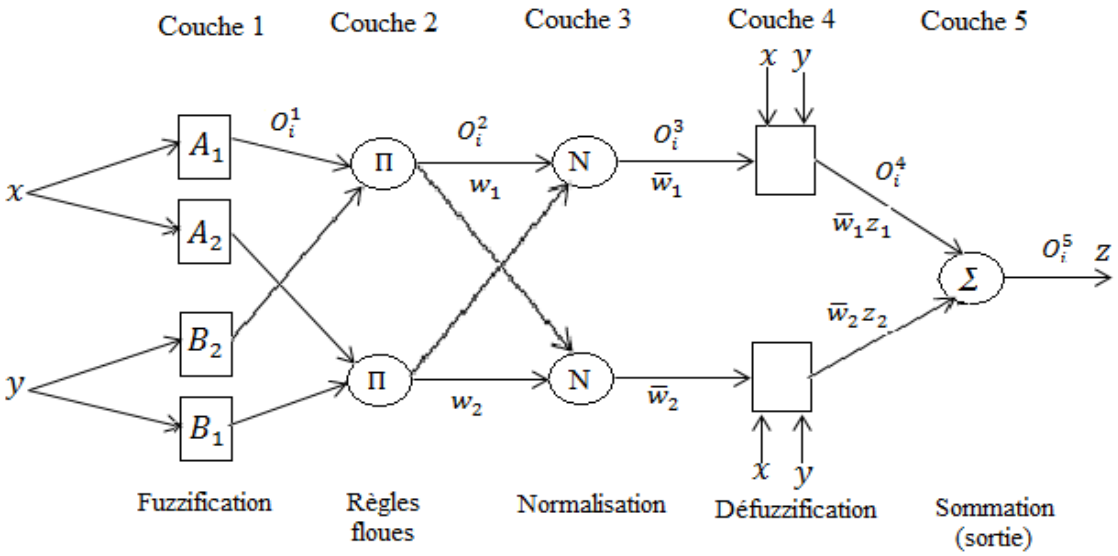


Figure III.17: L'Architecture de l'ANFIS.

Chaque variable d'entrée est décrite par deux termes linguistiques : A_1 et A_2 pour la variable *x*, B_1 et B_2 pour la variable *y*, respectivement, d'où une base de règle "Si … Alors" décrite par deux règles floues R1 et R2 :

$$R1 : \text{Si } x \text{ est } A_1 \text{ et } y \text{ est } B_1 \text{ alors } z = f_1(x,y) \quad \text{(III.9)}$$

$$R2 : \text{Si } x \text{ est } A_2 \text{ et } y \text{ est } B_2 \text{ alors } z = f_2(x,y) \quad \text{(III.10)}$$

$$f_1(x,y) = p_1x + q_1y + r_1 \quad \text{(III.11)}$$

$$f_2(x,y) = p_2x + q_2y + r_2 \quad \text{(III.12)}$$

Où p_i, q_i, r_i correspondent aux paramètres de la partie conclusion à ajuster durant l'apprentissage.

-Couche 1 (Fuzzification) : Cette couche permet la fuzzification des entrées *x* et *y*. Chaque neurone dans cette couche correspond à une variable linguistique. Les entrées *x* et *y* sont passées par la fuzzification en utilisant des fonctions d'appartenances des variables linguistiques $A_i$et B_i, données par :

$$O_i^1 = \mu_{Ai}(x) \quad \text{(III.13)}$$

$$O_i^1 = \mu_{Bi}(y) \quad \text{(III.14)}$$

μ_{Ai} représente la fonction d'appartenance de *Ai* et il spécifie le degré d'appartenance avec lequel *x* satisfait, généralement est de forme triangulaire, trapézoïdale ou Gaussienne). Par exemple, la fonction d'appartenance Gaussienne est définie par :

$$\mu_{\sum}(x) = \exp[-(x - c_i)/\sigma_i] \quad \text{(III.15)}$$

Avec c_i et σ_i qui sont des paramètres qui font référence aux paramètres prémisses. Les valeurs de ces derniers changent selon diverses exhibitions de la fonction d'appartenance.

-Couche 2 (Règles) : chaque nœud de cette couche reçoit les sorties des nœuds de fuzzification et calcule leur activation. Elles sont obtenues par une simple multiplication des entrées dans chaque cellule.

$$O_i^2 = w_i = \mu_{Ai}(x) \times \mu_{Bi}(y) \quad \text{(III.16)}$$

-Couche 3 (Normalisation) : c'est la couche de normalisation dans laquelle chaque nœud calcule le degré d'appartenance normalisé à une règle floue donnée. Le résultat obtenu représente la participation de chaque règle floue au résultat final. Cette couche renvoie des sorties normalisées de défuzzification selon la relation :

$$O_i^3 = \bar{w_i} = w_i / w_1 + w_2 \ , \ i = 1,2 \quad \text{(III.17)}$$

-Couche 4 (Défuzzification) : Chaque nœud *i* de cette couche est un nœud carré adaptatif qui correspond à l'entrée initiale pondérée par le degré d'appartenance normalisé de la règle floue.

$$O_i^4 = \bar{w_i} z_i = \bar{w_i}(p_i x + q_i y + r_i) \quad \text{(III.18)}$$

Où : $\overline{wi}$ sont les sorties normalisées de la couche 3, et (*pi, qi, ri*) sont les paramètres de sortie de la règle *i*. C'est la phase de défuzzification.

-Couche 5 (Sommation) : composée d'un seul nœud fixe circulaire qui reçoit la somme des sorties de tous les nœuds de défuzzification, et fournit la sortie du modèle ANFIS. La valeur approximative de la fonction désirée est exprimée par :

$$O_i^5=\sum_i \overline{w} z_i=\sum^2_{i=1} w_i z_i/\sum^2_{i=1} w_i \qquad \text{(III.19)}$$

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

III.3.4. Apprentissage et validation du modèle ANFIS

L'ajustement des paramètres de l'ANFIS est réalisé lors de la phase d'apprentissage. Pour cela, un ensemble de données associant séquences d'entrées et de sorties est nécessaire. Pour la réalisation de cette phase, l'algorithme d'apprentissage hybride est utilisé. Cet algorithme est une association de la méthode de descente de gradient de l'erreur et de la méthode d'estimation des moindres carrés. La méthode de descente de gradient de l'erreur permet d'ajuster les prémisses alors que la méthode LSM (Least Square Method) ajuste les paramètres linéaires (conséquents ou conclusions).

L'apprentissage se fait de façon itérative jusqu'à ce que le nombre de cycles d'apprentissage soit atteint ou jusqu'à ce que l'erreur moyenne entre la valeur de sortie désirée et générée par l'ANFIS atteigne une valeur prédéterminée. Cette phase dépend donc de la qualité de l'ensemble des données au sens où cet ensemble doit représenter au mieux les différents comportements attendus [20].

Le modèle ANFIS permet de s'affranchir de l'effet "boîte noire" reproché aux réseaux de neurones classiques, d'associer la connaissance dysfonctionnelle disponible sous la forme de règles floues et de conserver une capacité d'apprentissage issue des réseaux de neurones. Une des plus importantes étapes pour la génération de la structure des réseaux neuro flous ANFIS est l'établissement des règles d'inférence floues. En utilisant un mécanisme d'inférence, les règles sont définies comme combinaisons des fonctions d'appartenance des différentes variables d'entrée. Les variables d'entrée sont divisées en un nombre limité de

valeurs linguistiques (étiquette), chacune caractérisée par une fonction d'appartenance (et leurs combinaisons mènent à beaucoup de règles d'inférences floues).

La validation permet de juger l'aptitude du modèle à reproduire les variables modélisées. Plusieurs critères ont été choisis. Dans notre cas, nous nous sommes basés sur le coefficient de détermination (R^2) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - \overline{y}_{i_{exp}})^2} \qquad \text{(III.20)}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N}} \sum_{I=1}^{N} \left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)^2 \qquad \text{(III.21)}$$

Avec : $y_i{}^{exp}$ et $y_i{}^{cal}$correspondent respectivement aux valeurs observées et calculées. y^{exp} est la moyenne des valeurs observées.

N représente le nombre de valeurs utilisées. Le modèle est bien optimisé si la valeur du REQM est proche de zéro.

III.4. Modélisation par machines à vecteurs supports (SVM)

Les Machines à Vecteurs Supports (Support Vector Machines en anglais : SVM) souvent traduit par l'appellation de Séparateur à Vaste Marge (SVM) sont une classe d'algorithmes d'apprentissage initialement définis pour la discrimination ; c'est à dire la prévision d'une variable qualitative initialement binaire. Ils ont été ensuite généralisés à la prévision d'une variable quantitative.

Cette approche découle directement des travaux de Vapnik en théorie de l'apprentissage à partir de 1995. Elle s'est focalisée sur les propriétés de généralisation (ou prévision) d'un modèle en contrôlant sa complexité [21]. Les SVM ont rapidement été adoptés pour leur capacité à travailler avec des données de grandes dimensions, avec un faible nombre de paramètres, leurs garanties théoriques, et leurs bons résultats en pratique. Les SVM ont été appliqués à de très nombreux domaines (bio-informatique, recherche d'information, vision par ordinateur, finances, etc.).

Cette technique est une méthode de classification à deux classes qui tente de séparer les exemples positifs des exemples négatifs dans l'ensemble des exemples. La méthode cherche

alors l'hyperplan qui sépare les exemples positifs des exemples négatifs, en garantissant que la marge entre le plus proche des positifs et des négatifs soit maximale.

III.4.1. SVM pour la régression linéaire

Le principe de base de la régression par Machines à Vecteurs est basé sur la minimisation d'une fonction de perte pénalisée [22], la pénalisation étant l'inverse du carré de la marge, et la fonction de perte pouvant être en régression la fonction "ε–insensible".

Cette fonction *f(x)* qui a au plus une déviation ε par rapport aux exemples d'apprentissage (*xi, yi*), pour $i = 1, \ldots, N$, et qui est la plus plate possible. Cela revient à ne pas considérer les erreurs inférieures à ε et à interdire celles supérieures à ε [23]. Maximiser la platitude de la fonction permet de minimiser la complexité du modèle qui influe sur ses performances en généralisation. En effet, la théorie de l'apprentissage permet de borner l'erreur de généralisation par une somme de deux termes : l'un dépendant de la complexité du modèle et l'autre dépendant de l'erreur sur les données d'apprentissage [24,25]. Les méthodes SVMs sont basées sur le contrôle de la complexité du modèle lors de l'apprentissage.

Dans ce qui suit, on va présenter l'algorithme SVM pour un modèle linéaire :
La fonction linéaire *f(x)*est de la forme :

$$f(x)=\langle w,x_i\rangle+b \qquad \text{(III.22)}$$

où $w \in \mathbb{R}^{p}$ est un vecteur des paramètres (ou poids), orthogonal au plan, $x \in \mathbb{R}^{n}$ le vecteur d'entrée$\langle w,x_i\rangle$ désigne le produit scalaire entre *w* et $\boldsymbol{x_i}$et *b* une constante à déterminer.

Pour assurer la platitude de la fonction *f(x)*, la norme des poids est minimisée (contrainte sur la dérivée de la fonction *f(x)*). Le problème revient donc à minimiser cette norme en garantissant que les erreurs sont inférieures à ε et peut s'écrire :

$$\min 1/2\|w\|^2 \qquad \text{(III.23)}$$

$avec\ |y_i-\langle w,x_i\rangle-b|\leq\varepsilon, i=1,\ldots,N$

L'objectif de cette formulation n'est pas de minimiser l'erreur d'apprentissage comme dans les réseaux de neurones ou la plupart des algorithmes de régression, mais d'assurer la platitude de la fonction. La minimisation de l'erreur n'apparaît que sous forme de contraintes

(aucune erreur n'est autorisée). Cette description du problème considère donc qu'une fonction linéaire *f(x)* qui approxime tous les exemples avec une précision ε existe.

En présence de valeurs aberrantes, il est plus important d'autoriser certaines erreurs. De manière analogue à la fonction de perte "marge souple" (soft margin) [26] introduite dans les machines SVM par Cortes et Vapni, on peut introduire des variables de relâchement (*slack variables*) $\boldsymbol{\xi_i, \xi_i^*}$d'optimisation pour faire face aux contraintes du problème d'optimisation ci-dessus. Nous arrivons donc à la formulation suivante :

$$\mathbf{min}\tfrac{1}{2}\|\boldsymbol{w}\|^2+\boldsymbol{C}\Sigma^{N}_{i=1}(\boldsymbol{\xi_i}+\boldsymbol{\xi_i^*}) \quad \text{(III.24)}$$

Sous les contraintes :

$y_i-\langle w,x_i\rangle-b\leq\varepsilon+\xi_i$

$\langle w,x_i\rangle+b-y_i\leq\varepsilon+\xi_i^*$

$\xi_i,\xi_i^*\geq 0, i=1,\ldots,N$

où $\boldsymbol{\xi_i et \xi_i^*}$représentent respectivement les erreurs ($|\boldsymbol{y_i}-\boldsymbol{f(x)}|$) positives et négatives. La constante C > 0 détermine le compromis entre la platitude de *f(x)*et la quantité d'erreurs autorisées (les écarts supérieurs à ε autorisés). Cela correspond à traiter une fonction de perte dite ε-insensible $|\boldsymbol{\xi}|_\varepsilon$décrite par :

$$|\xi|_\varepsilon = 0 \; si \; |\xi_i|\leq\varepsilon \text{ ou } |\xi_i|-\varepsilon autrement \quad \text{(III.25)}$$

Les paramètres de la fonction de perte ε-insensible sont présentés sur la figure III.18. Seuls les points en dehors de la région ombrée contribuent au coût dans la mesure où les écarts sont pénalisés de manière linéaire.

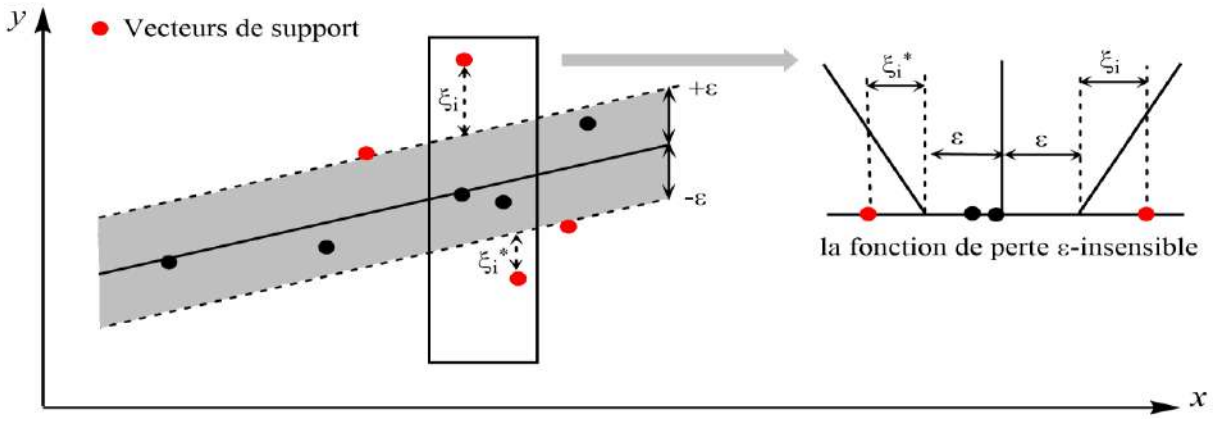


Figure III.18: Les paramètres de la fonction de perte pour un SVM linéaire.

Il s'avère que, dans la plupart des cas, le problème d'optimisation (équation III.24) peut être résolu plus facilement dans sa formulation duale. De plus, la formulation duale fournit la clé pour étendre SV aux fonctions non linéaires. Par conséquent, nous utiliserons une méthode de dualisation standard utilisant des multiplicateurs de Lagrange. Le problème (équation III.24) se résout en minimisant le Lagrangien *L* donné par :

$$L= ½\|w\|^2+C\Sigma^{N}_{i=1}(\xi_i+\xi_i^*) -\Sigma^{N}_{i=1}(\eta_i\xi_i+\eta_i^*\xi_i^*) -\Sigma^{N}_{i=1}\alpha_i(\varepsilon+\xi_i-y_i+\langle w,x_i\rangle+$$

$$b)-\Sigma^{N}_{i=1}\alpha_i^*(\varepsilon+\xi_i^*-y_i-\langle w,x_i\rangle-b) \qquad \text{(III.26)}$$

où η_i, η_i^*, α_i, α_i^* représentent les multiplicateurs de Lagrange. La solution de la minimisation du lagrangien $\boldsymbol{L}$ peut s'obtenir en annulant le gradient du lagrangien par rapport aux variable primales ($\boldsymbol{w},\boldsymbol{b},\boldsymbol{\xi_i},\boldsymbol{\xi_i^*}$) :

$$\partial L_b=\Sigma^{N}_{i=1}(\alpha_i^*-\alpha_i) =0 \qquad \text{(III.27)}$$

$$\partial L_w=w-\Sigma^{N}_{i=1}(\alpha_i^*-\alpha_i)\, xi=0 \qquad \text{(III.28)}$$

$$\partial L_{\xi i}=C-\alpha_i-\eta_i=0 \qquad \text{(III.29)}$$

$$\partial L_{\xi i^*}=C-\alpha_i^*-\eta_i^*=0 \qquad \text{(III.30)}$$

Les variables η_i et η_i^* peuvent être éliminés selon (équations III.29 et III.30) pour avoir le Lagrangien qui doit être maximisé :

$$L_D=-½\Sigma_i^{N}{}_{j=1}(\alpha_i-\alpha_i^*)(\alpha_j-\alpha_j^*)\langle x_i,x_j\rangle-\varepsilon\Sigma^{N}_{i=1}(\alpha_i-\alpha_i^*)+\Sigma^{N}_{i=1}y_i(\alpha_i-\alpha_i^*) \quad \text{(III.31)}$$

Le modèle final s'écrit :

$$f(x)=\Sigma^{N}_{j=1}(\alpha_i-\alpha_i^*)\langle x_i,x\rangle+b \qquad \text{(III.32)}$$

Le paramètre *b* peut se calculer grâce aux conditions de Karush-Kuhn-Tucker (KKT). On peut remarquer que seuls les exemples avec des αi et $\alpha i*$ non nuls sont nécessaires pour implémenter le modèle (équation III.31). Ces exemples sont appelés Vecteurs de Support.

III.4.2. SVM pour la régression non-linéaire

Même lorsque les populations à discriminer sont relativement bien séparées, la séparation peut ne pas être linéaire. On cherche alors, au moyen d'une transformation non linéaire Φ, à passer de l'espace d'origine dans un espace de dimension plus grande doté d'un

produit scalaire (espace de Hilbert) et où existe une séparation linéaire (figure III.19). Le problème devient linéaire et le modèle est donné par :

$$f(x)=\Sigma^{N}_{j=1}(\alpha_i-\alpha_i^*)k\langle x_i,x\rangle+b \qquad \text{(III.33)}$$

où, $\Phi(xi)$ est la projection de x_i dans l'espace étendu $\mathcal{F}$.

La quantité $k\langle x_i,x\rangle=\langle\Phi(x_i),\Phi(x)\rangle$est appelée fonction noyau ou noyau (*kernel function* ou *kernel*), qui doit vérifier les conditions de Mercer [27] qui se résument à vérifier que la fonction *k* correspond bien à un produit scalaire définissant une norme dans un espace étendu $\mathcal{F}$. Dans l'algorithme, c'est le noyau *k* et non Φ qui est choisi, et en s'y prenant bien, on peut calculer $k\langle x_i,x\rangle$ sans faire apparaitre Φ. Les calculs sont alors fait dans l'espace de départ, et deviennent beaucoup plus simples et plus rapides ; pour cette raison, on parle de machine à noyau ou « *kernel machine* ».

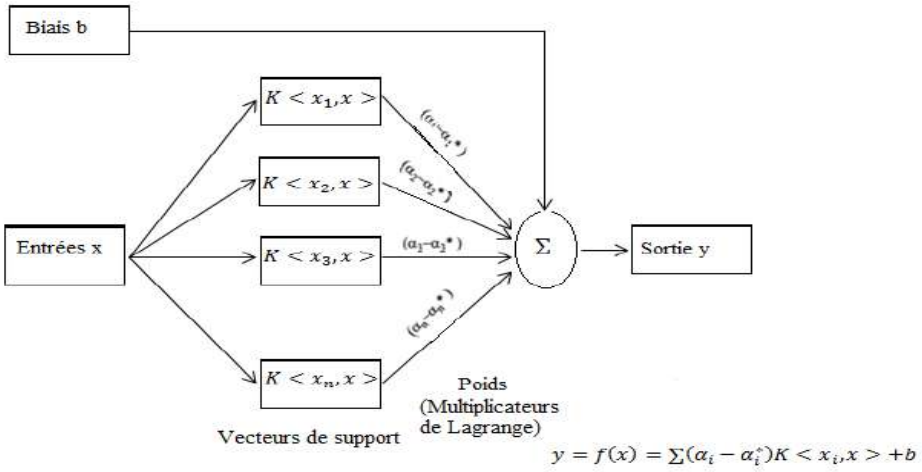


Figure III.19: Architecture d'une machine à vecteurs support.

Les noyaux les plus couramment utilisés pour les SVMs sont :

- Linéaire: $k(x,x')=\langle x,x'\rangle$; le plus simple, utilisé de grands volumes de données, notamment en "*textmining*" ;
- Polynomial: $k(x,x')=(\gamma\langle x,x'\rangle+c)^d$; où *d* est le degré du polynôme, utilisé en traitement de l'image ;
- Sigmoïdal: $k(x,x')=tanh(\gamma\langle x,x'\rangle+c)$; souvent utilisée pour le perceptron multicouches ;
- Gaussien: $k(x,x')=exp(-\|x-x'\|^2/2\sigma^2)$; l'une des plus couramment employés avec le noyau radial gaussien ;
- Radial gaussien (RBF): $k(x,x')=exp(-\gamma\|x-x'\|^2)$.

III.5. Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre une description générale des réseaux de neurones, de la théorie floue, et Neuro-floue. Nous nous sommes intéressés principalement aux systèmes ANFIS. L'utilisation conjointe des méthodes neuronales et floues permet de tirer l'avantage de leurs qualités, entre autres et essentiellement, les capacités d'apprentissage des réseaux de neurones ainsi que la lisibilité et la souplesse des systèmes flous.

L'architecture du système neuro-flou adopté dans ce chapitre montre des bonnes performances dans les simulations des systèmes non linéaires. Nous avons introduit aussi les machines à vecteur support (SVM), leur fondement théorique et leurs différentes variantes. Il est tiré que les SVMs sont en avance, en les comparant aux autres méthodes d'apprentissage, dans plusieurs points : Les SVMs permettent de traiter plusieurs problèmes de datamining : classification, régression, clustering, etc.

Les SVMs permettent de traiter les données numériques et symboliques, ce qui les a favorisées dans plusieurs applications complexes. Les capacités de généralisation et la simplicité d'entrainement des SVMs sont bien au-delà des autres méthodes. Les SVMs sont très efficaces sur les données à nombre élevé d'attributs, même avec peu d'exemples. Elles n'imposent aucune limite sur le nombre d'attributs sauf les limites imposées par le hardware.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] S.A. Kalogirou / Progress in Energy and Combustion Science 29 (2003) 515–566.

[2] Millet, G.P., Vleck, V.E. & Bentley, D.J. Physiological Differences Between Cycling and Running. Sports Med 39, 179–206 (2009).

[3] Touzet C (1992) Les réseaux de neurones artificiels, introduction au connexionnisme : Cours, exercices et travaux pratiques . Collection de l'EEerrie.

[4] Msaaf M, Belmajdoub F, Msaaf M, et al (2015) L'application des réseaux de neurone de type " feedforward " dans le diagnostic statique. 5éme Conférence Int Concept Prod intégrées, Tanger.Maroc.

[5] Derras B (2011) Contribution des données accélérométriques de KiK- Net à la prédiction du mouvement sismique par l'approche neuronale avec la prise en compte des effets de site. Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.

[6] Djamel H (2009) Methode des reseaux de neurones pour le calcul des parametres pertinents des phenomenes de transports. Thèse de doctorat, Université Houari Boumédiéne de Bab Ezzouar.

[7] McCulloch, W.S., Pitts, W. A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. Bulletin of Mathematical Biophysics 5, 115–133 (1943).

[8] Godaux E (1990) Cent milliards de neurones, Belin 1ère édition.

[9] Davalo E (1993) Des réseaux de neurones, 2ème édition.

[10] Jodouin J (1994) Les réseaux de neurones ; principes et définitions, Hermès.

[11] Benne M (1999) Les reseaux de neurones pour la modelisation et le controle du procédé d'évaporation : experimentations et applications industrielles en sucrerie de canne. Thèse de doctorat, Université de La Réunion. France.

[12] Hornik, K., Stinchcombe, M., & White, H. (1989). Multilayer feedforward networks are universal approximators. Neural Networks, 2(5), 359–366.

[13] E. Rivals J-P. Delahaye M. Dauchet, (1995) A First Step Toward Chromosome Analysis by Compression Algorithms.

[14] M Parizeau - GIF-21140 et GIF-64326, 2004 - frostiebek.free.fr.

[15] HL Dreyfus - 2008 - books.google.com.

[16] L.A.Zadeh, (1971) Similarity relations and fuzzy orderings.

[17] Buckley, J. J., & Hayashi, Y. (1994). Fuzzy neural networks: A survey. Fuzzy Sets and Systems, 66(1), 1–13.

[18] J. S. R. Jang,C. T. Sun, and E. Mizutani (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall,1997).Reviewed by Yu-Chi Ho.

[19] Takagi, T., & Sugeno, M. (1985). Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control. IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics, SMC-15(1), 116–132.

[20] Wang et Mendel, (1992a) et (1992b). Fuzzy basis functions, universal approximation, and orthogonal least-squares learning.

[21] Vapnik, V. Cortes, C. (1995). Support-vector networks. Machine learning, 20(3), 273-297.

[22] Vapnik, V.N. (1995). The Nature of Statistical Learning Theory. Springer New York.

[23] Smola, A.J. Schölkopf, B. (2004). A tutorial on support vector regression. Statistics and computing, 14(3), 199-222.

[24] Cristiani, N. Taylor, S.J. (2000). An introduction to support vector machines.

[25] Lauer, F. Bloch, G. (2006). Méthodes SVM pour l'identification. In Journées Identification et Modélisation Expérimentale (JIME 2006).

[26] Bennett, K.P. Mangasarian, O.L. (1992). Robust linear programming discrimination of two linearly inseparable sets. Optimization methods and software, 1(1), 23-34.

[27] Mercer, J. (1909). Functions of positive and negative type, and their connection the theory of integral equations. Philosophical Transactions of the Royal Society A, 209(441-458), 415-446.

Chapitre IV:

Contribution 01 : Modélisation par RNA, LS-SVM et SVM

Chapitre IV:
Contribution 01 : Modélisation par RNA, LS-SVM et SVM

IV.A.1. Introduction

Diverses méthodes d'intelligence artificielle sont présentées dans la littérature pour surmonter les limites des modèles théoriques. La plupart d'entre eux sont établis pour modéliser l'élimination d'un seul métal lourd, mais peu ont discuté de l'application de ces modèles pour modéliser le processus d'adsorption des métaux lourds à plusieurs composants [1,2]. Les RNA sont appliqués avec succès pour modéliser le comportement non linéaire entre les variables dépendantes et indépendantes sans connaître les détails précédents sur le processus physique dans les systèmes complexes [3-7]. Cependant, à notre connaissance, très peu d'études sont consacrées à l'application de l'approche LS-SVM ou SVM pour modéliser l'adsorption compétitive des métaux lourds [8,9].

Par conséquent, la motivation principale de cette étude est d'évaluer le pouvoir de prévisibilité de trois approches de modélisation {RNA, SVM et LS-SVM} dans la modélisation des relations non linéaires entre la capacité d'élimination d'une solution aqueuse de cinq systèmes ternaires de métaux lourds sur différents adsorbants et le paramètres indépendants. L'ensemble de données expérimentales utilisé dans ce travail pour optimiser les trois paramètres du modèle a été extrait de littératures publiées antérieurement. Les performances de ces modèles seront évaluées à l'aide de métriques statistiques bien connues et comparées aux données expérimentales.

IV.A.2. Modélisation par RNA, LS-SVM et SVM

IV.A.2.1. Collection de la base de données

L'ensemble de données utilisé dans ce travail a été collecté à partir d'articles publiés antérieurement dans la littérature et organisé dans une matrice de {84 points, 11 paramètres} comprenant 8 entrées et 3 sorties. Le tableau IV.1 présente les détails et les sources de l'ensemble de données sélectionné.

Tableau IV.A.1 : Sources de la base de données.

Systemes	*Adsorbats*	*Adsorbants*	*Points*	*Références*
1	Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	15	[10]
2	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}	Chitosan	20	[11]
3	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Danish peat	10	[12]
		Heilongjiang peat	10	
4	Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}	Tête de tournesol carbone	8	[13]
		Tige de tournesol carbone	8	
5	Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	13	[14]

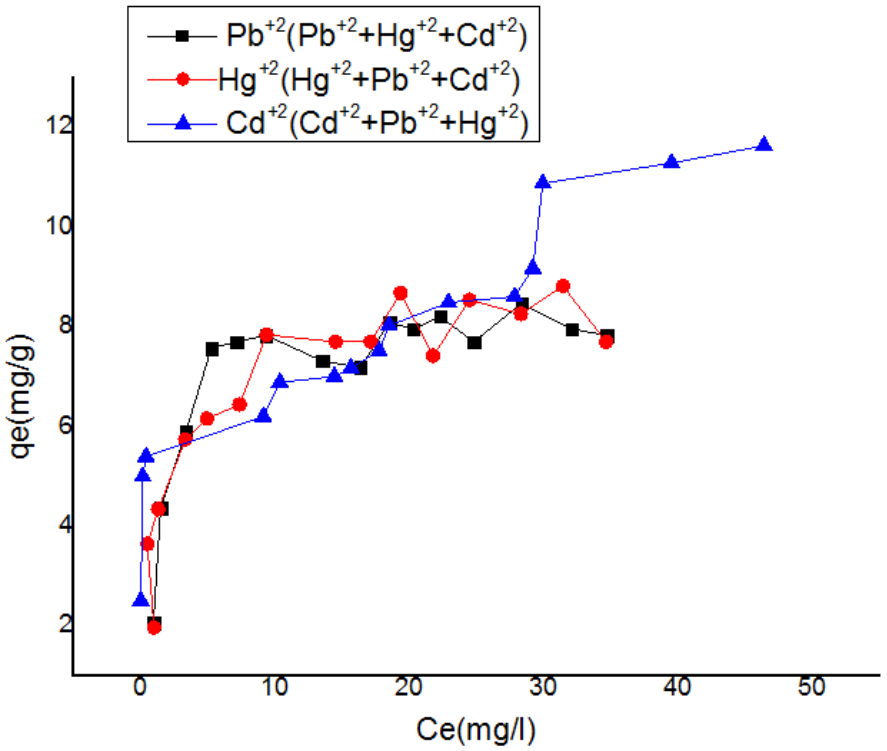


Figure IV.A.1 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange.

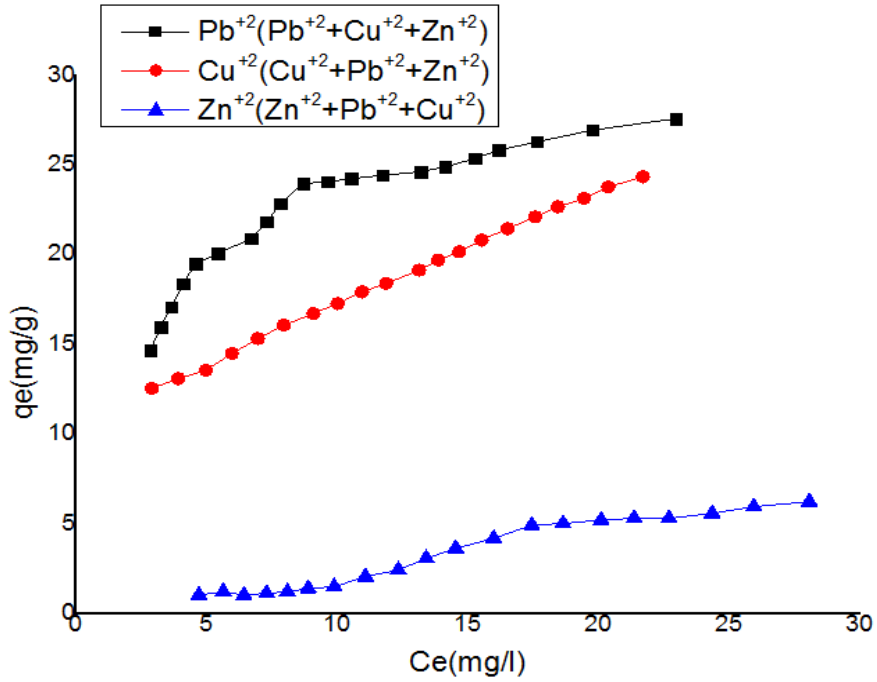


Figure IV.A.2 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}dans Chitosan du mélange.

La base de données est extraite directement à partir des cinétiques publiés dans la littérature en employant le logiciel Digitizer le totale des points collectés est 84 points.

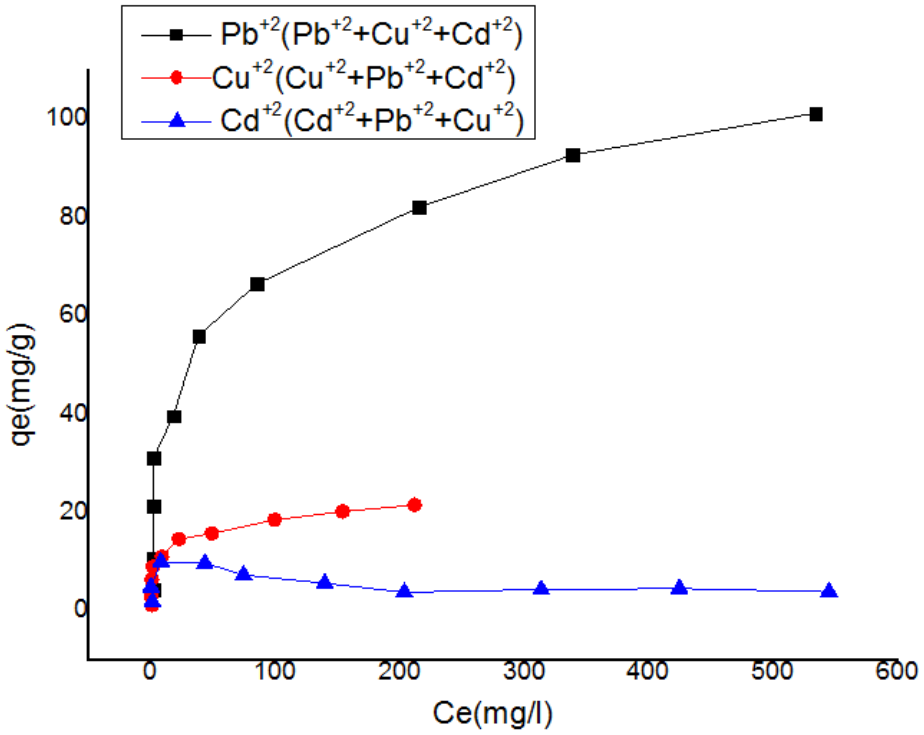


Figure IV.A.3 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Danishpeat du mélange.

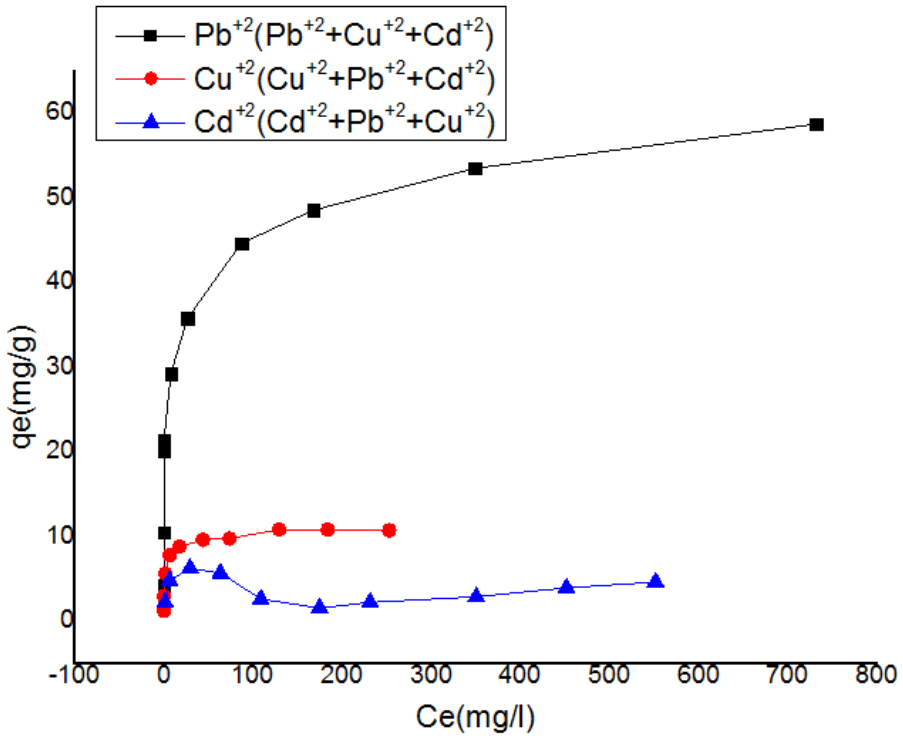


Figure IV.A.4 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Heilongjiang peat du mélange.

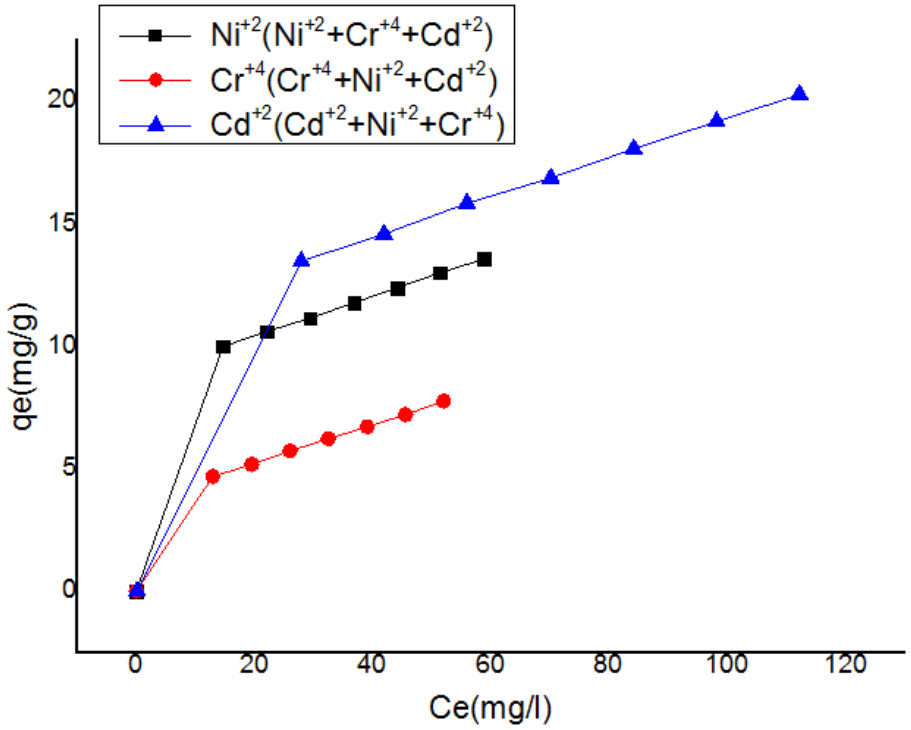


Figure IV.A.5 : Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2}dans la Tête de tournesol carbone du mélange.

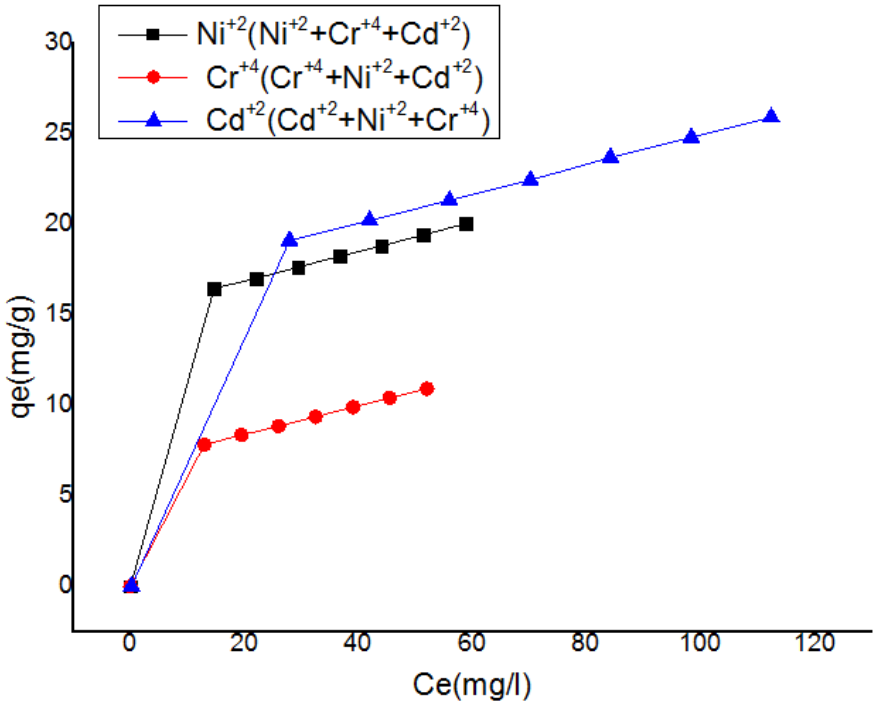


Figure IV.A.6 : Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2} dans la Tige de tournesol carbone du mélange.

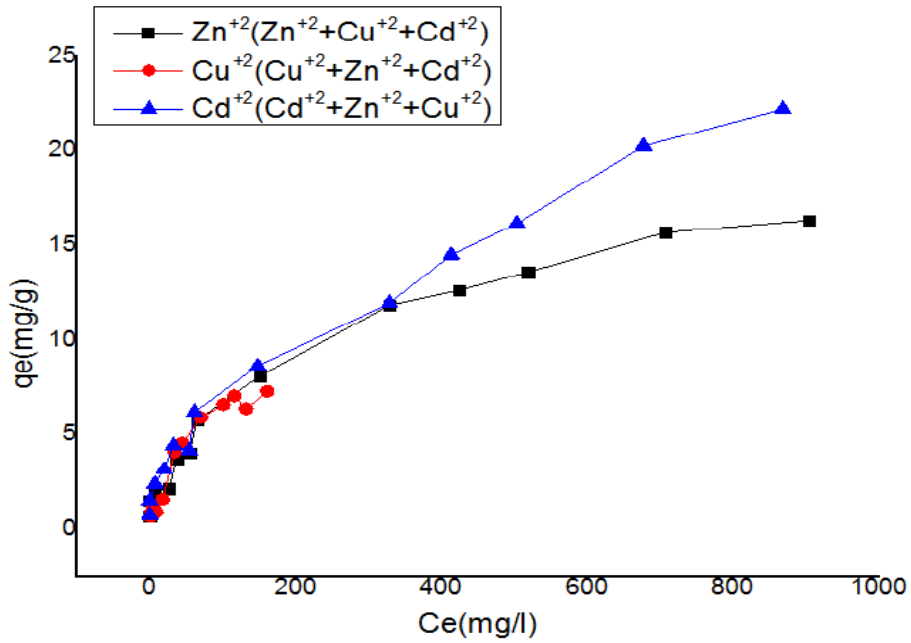


Figure IV.A.7 : Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange.

IV.A.3. Modèle RNA

IV.A.3.1. Méthodologie

Cette note explique les notions clés du fonctionnement de la modélisation par RNA qui demande de suivre les étapes énoncées ci-dessous:

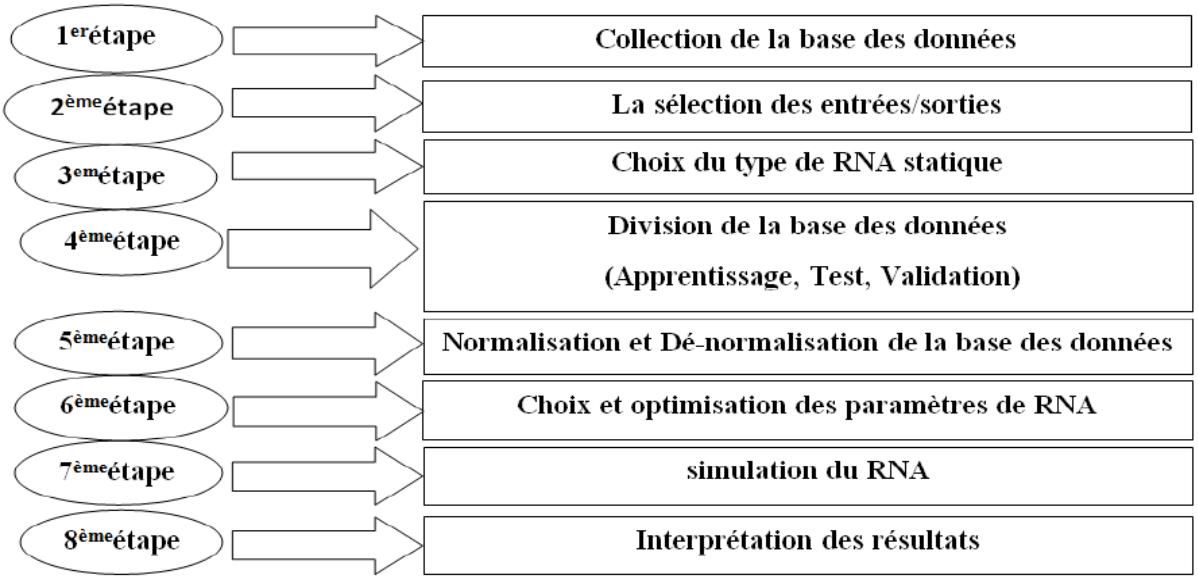


Figure IV.A.8: Méthodologie de travail.

IV.A.3.2. La sélection des entrées/sorties

La base de données comporte 11 paramètres, on prend 8 paramètres comme entrées :

1. BET Surface,
2. Indice indiquant la différence entre les trois structures des adsorbants

- 1 : Mésopores
- 2 : Macrospores
- 3 : Micropores

3. La masse moléculaire pour le premier composé (M1),
4. La masse moléculaire pour le deuxième composé (M2),
5. La masse moléculaire pour le troisième composé (M3),
6. La concentration d'adsorption pour le premier composé (C_{e1}),
7. La concentration d'adsorption pour le deuxième composé (C_{e2}),
8. La concentration d'adsorption pour le troisième composé (C_{e3}),

Nous prenons 3 paramètres comme sorties indiquant la quantité adsorbée :

1. La quantité adsorbée Q_e1
2. La quantité adsorbée Q_e2
3. La quantité adsorbée Q_e3

La base de données est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (84 ; 11), répartie de la façon suivante :

- (84 ; 8) pour la matrice d'entrée.
- (84 ; 3) pour la matrice de sortie.

Figure IV.A.9: Répartition apprentissage/test/validation.

Tableau IV.A.2 : Paramètres étudiés et la dimension de la matrice de la base de données.

	Paramètres étudiés	**Dimension de la matrice de la base de données**
Entrée	Surface spécifique	[84,1]
	Indice de différenciation	[84,1]
	Masse molaire	[84,3]
	Concentration d'équilibre	[84,3]
Sortie	Quantité adsorbés	[84,3]

IV.A.3.3. Choix du type de RNA statique

Le processus d'élaboration d'un réseau de neurones commence toujours par le choix et la préparation des échantillons de données.

La façon dont se présente l'échantillon conditionne le type de réseau, le nombre de neurones d'entrée, le nombre de neurones de sortie et la façon dont il faudra mener l'apprentissage, le test et la validation. Il faut donc déterminer les grandeurs qui ont une influence significative sur le phénomène que l'on cherche à modéliser.

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

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

IV.A.3.4. Division de la base des données (Apprentissage, Test, Validation).

La base de données est divisée en deux sous bases :

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

Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

Après des essais de répartitions de programmes avec plusieurs divisions de la base de données pour l'obtention d'un modèle neuronal optimal, nous avons trouvé la division ci-après :

Dans cette étape les données sont subdivisées en trois ensembles :

- Un ensemble pour l'apprentissage (76% de la base).
- Un ensemble pour la phase de validation (12% de la base).
- Un ensemble pour le test (12% de la base).

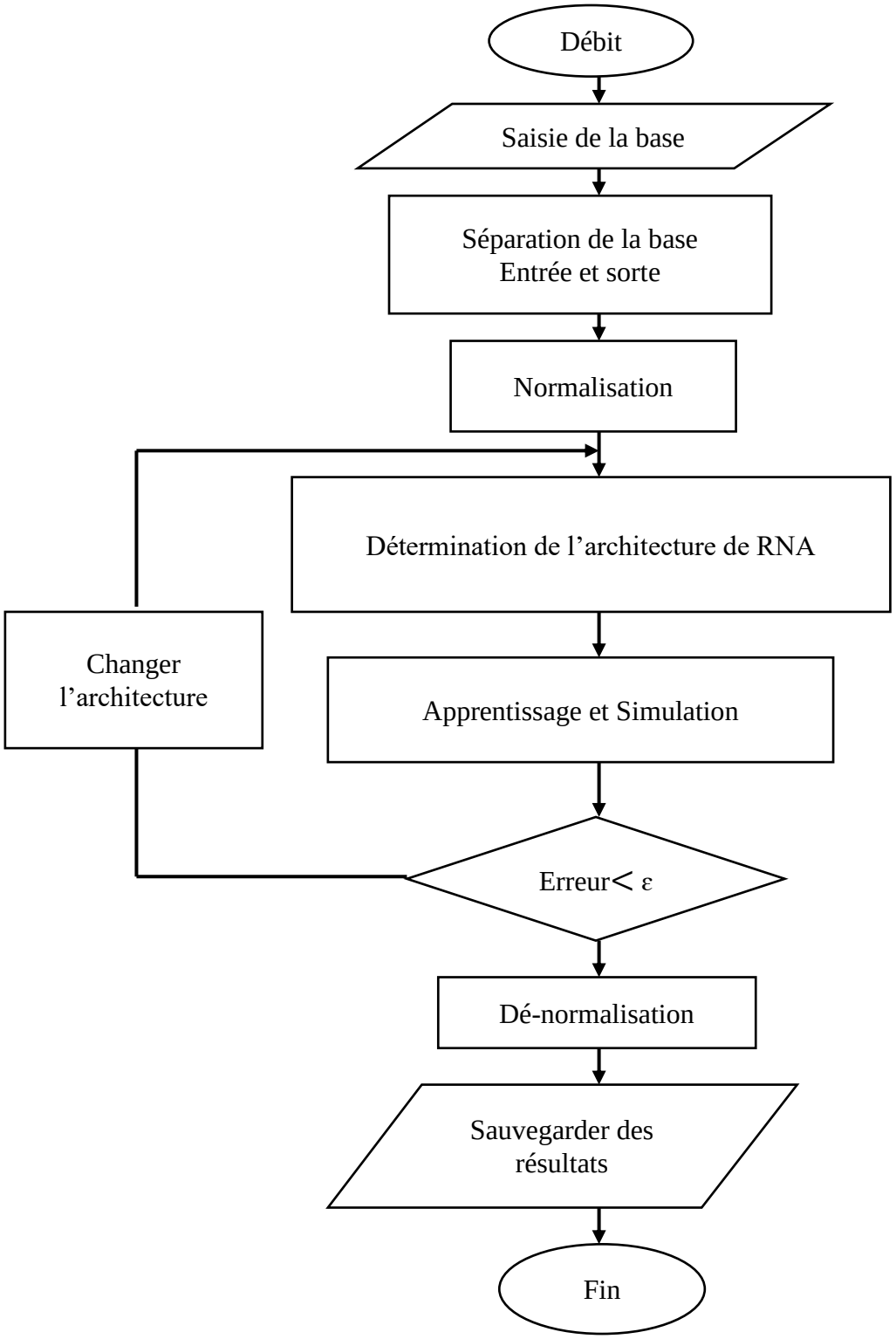


Figure IV.A.10 : Organigramme de conception d'un réseau de neurones.

IV.A.3.5. Normalisation et Dé-normalisation de la base de données

La normalisation est une étape importante dans le processus de l'élaboration des données. Elle devient dans la plupart des cas, une exigence pour les matrices entrées, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïde dans les modélisations statiques.

Dans notre travail, on a utilisé la base de données qui est représentée au tableau précédent.

Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait par ligne par la méthode des min et des max : « code Matlab : premnmx» illustrée par l'équation(IV.1).

$$X_{in} = \frac{2\{X_i - \min(X_i)\}}{\{\max(X_i) - \min(X_i)\}} - 1 \qquad \text{(IV.1)}$$

Pour dé-normalisation nous utilisons la fonction MATLAB de code « postmnmx » illustrée par l'équation (IV.2).

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

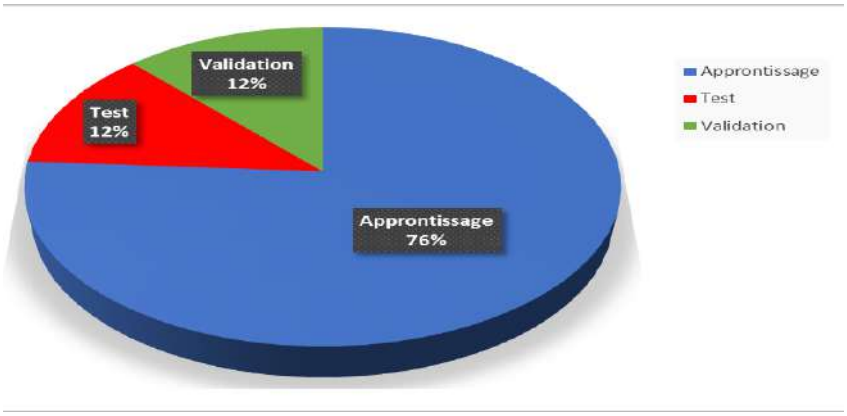


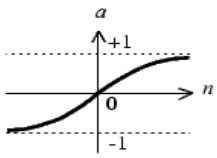
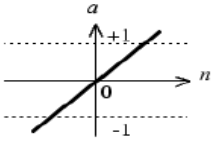
Figure IV.A.11 : Division finale de la base de données.

IV.A.3.6. Choix et optimisation des paramètres de RNA

Nous avons choisi la fonction d'activation sigmoïde pour les couches cachées et la fonction linéaire simple pour la couche de sortie. On commence par la fonction logistique (fonction **logsig** de MATLAB®) ensuite la fonction tangente hyperbolique (fonction **tansig** de MATLAB®), après avoir effectué plusieurs divisions de la base (apprentissage, test, validation) dans MATLAB®, avec le choix de l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt (la fonction **trainlm** de MATLAB®).

Le résultat final a été calculé avec moindre erreur de RNA d'architecture FFNN, la procédure commence par la fonction de transfert tangent sigmoïde (fonction **tansig** de MATLAB®) pour la couche cachée, et la fonction linéaire (fonction **purelin** de MATLAB®) pour la couche de sortie.

Tableau IV.A.3 : Les fonctions d'activation.

Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n} - e^{-n}}{e^{+n} + e^{-n}}$		**tansig**
Linéaire	$a = n$		**purelin**

La performance des RNA sur la base d'apprentissage, test et validation en termes d'erreur quadratique moyenne (EQM).

Avec :

- L'Erreur Quadratique Moyenne:

$$\text{EQM} = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)^2 \quad \text{(IV.3)}$$

- Le coefficient de détermination R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - \bar{y}_{i_{exp}})^2} \quad \text{(IV.4)}$$

Avec

$\boldsymbol{N}$: Le nombre des points des quantités adsorbées.
$\boldsymbol{y_{i_{cal}}}$: Vecteur calculer par le modèle de RNA
$\boldsymbol{y_{i_{exp}}}$: Vecteur obtenu expérimentalement
$\boldsymbol{\bar{y}_{i_{exp}}}$: La moyenne des éléments de vecteur

IV.A.3.7. Simulation du RNA.

Comme il n'existe pas de règle pour le choix du nombre de neurones dans la couche cachée, pour obtenir la meilleure structure neuronale (le nombre de neurones sur les couches cachées a été optimisé).

Dans cette étude on a commencé par une couche cachée, on a fixé 6 neurones dans la seule couche cachée donnant la meilleure performance traduite par une Erreur Quadratique Moyenne (EQM) proche de zéro et coefficient de détermination (R^2) proche de un.

Après la détermination de la meilleure structure neuronale pour chaque couche cachée, la figure (IV.12) représente l'architecture du modèle neuronale optimale trouvé.

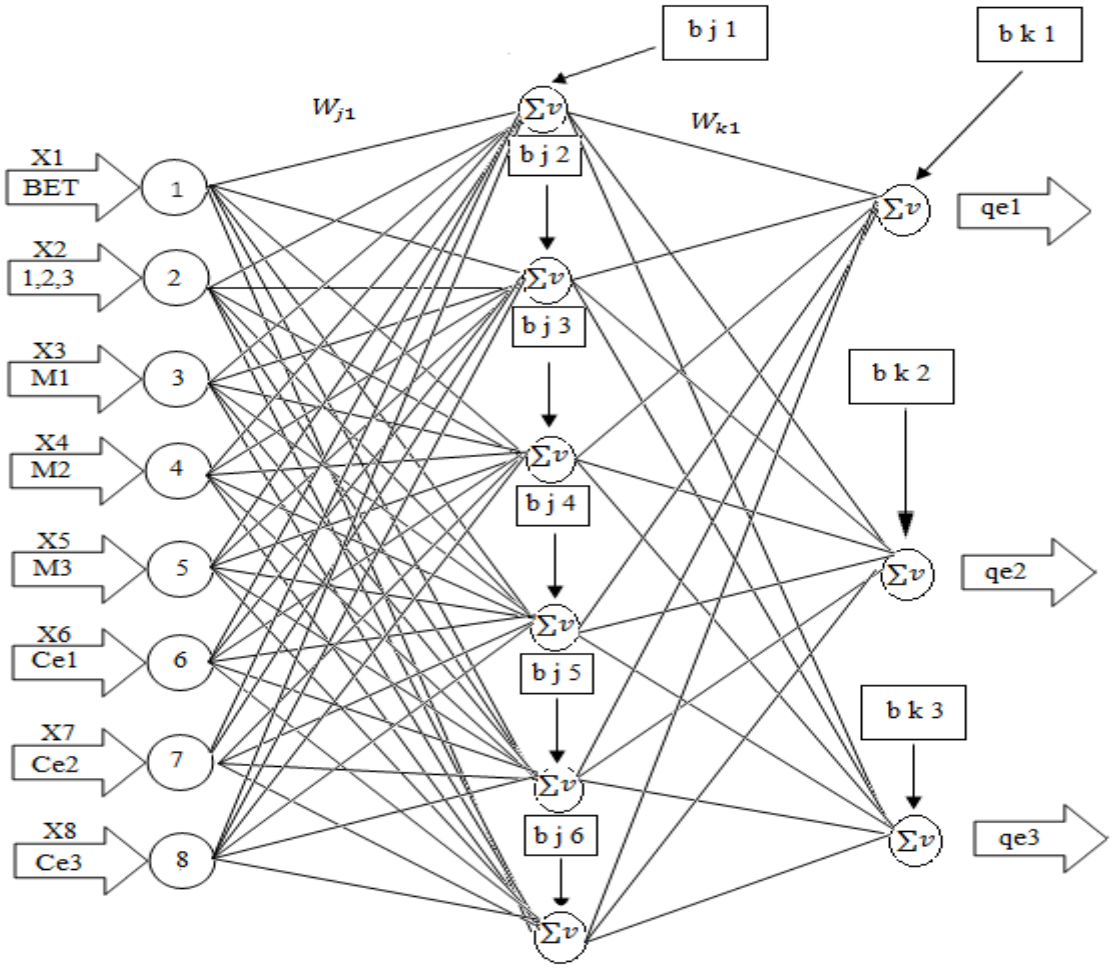
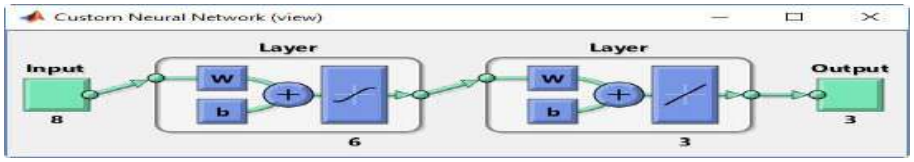


Figure IV.A.12 : Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé.

La structure du RNA optimisée pour l'adsorption multi composants est résumée dans le tableau suivant :

Tableau IV.A.4 : Topologie du RNA optimisé pour l'adsorption multi composants.

Type du réseau	FFNN-BP **(**Fonction **new ff** *de* MATLAB)	
Structure du réseau de neurones personnalisé		
Couche	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	8	---
Couche cachée	6	Tangente Sigmoïde (Fonction **tansig**)
Couche de sortie	3	Linéaire **(**Fonction **purelin**)
Algorithme d'apprentissage	Levenberg-Marquardt (**trainlm**)	

IV.A.3.8. Interprétation des résultats

Après avoir effectué différents essais :

- Apprentissage, test et validation,
- Test et validation,
- Test,
- Validation,

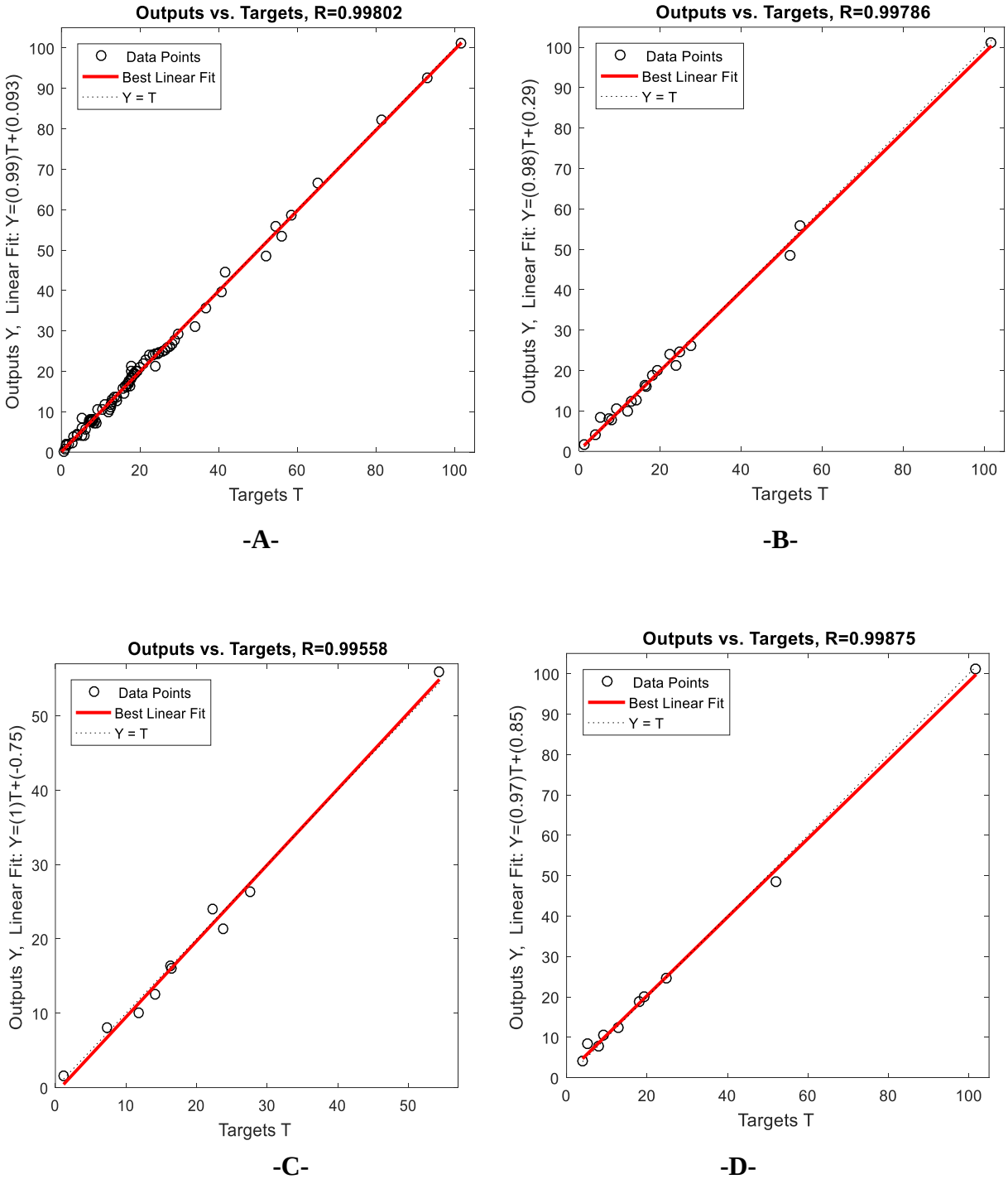


Figure IV.A.13 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établis pour les quantités adsorbées (01, 02, 03) sont présentés sur les figures ci-dessous et montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal α (pente), β (ordonnée à l'origine), mais nous avons constaté que les graphes qui contiennent (apprentissage, test et validation) donnent un résultat plus précis avec une différence moindre que les trois autres, ce qui confirme la robustesse du RNA.

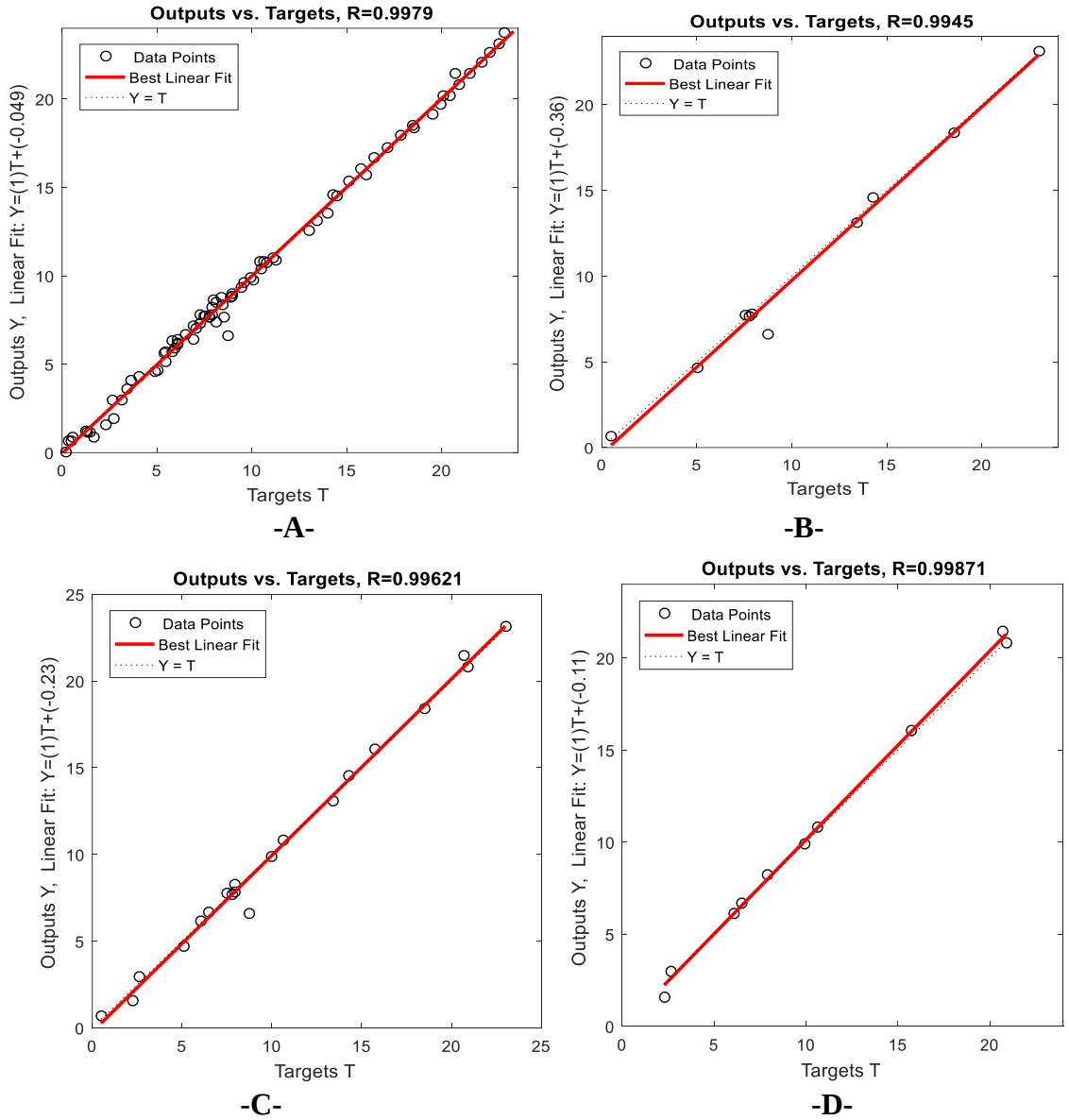


Figure IV.A.14 : Régression linéaire entre de la quantité adsorbée (02) calculée par le RNA optimisé et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.

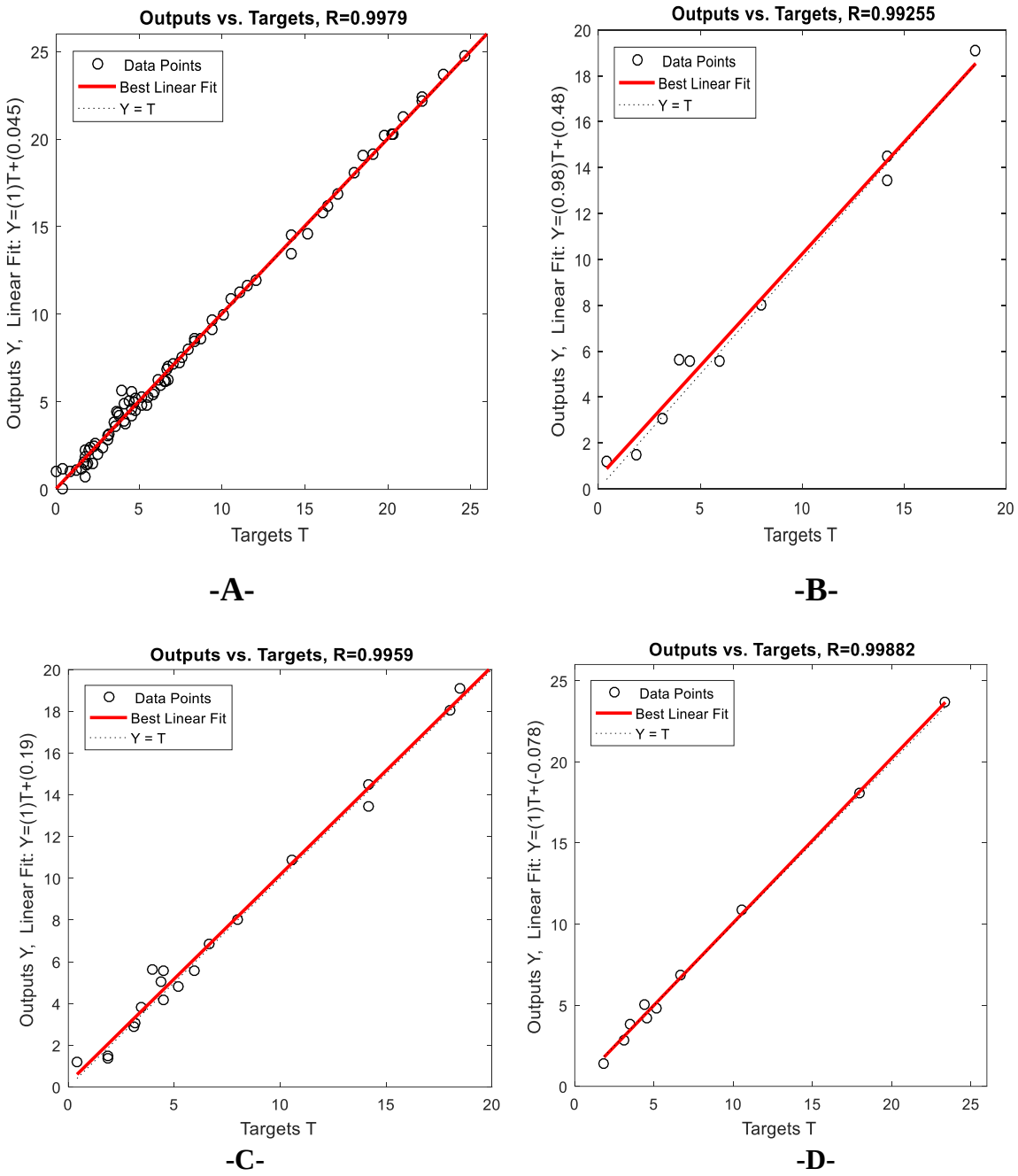


Figure IV.A.15 : Régression linéaire entre de la quantité adsorbée (03) calculée par le RNA optimisé et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.

Tableau (IV.5**)** et les figures **(**IV.16-17) représente:

- Le modèle est capable de prédire la deuxième quantité adsorbée mieux que les autres (les coefficients petits par rapport q_{e1}, q_{e3}),
- La 1ère quantité adsorbée de la base de données a une influence sur la performance de modèle neuronal traduit par une erreur grande, par contre les autres quantités ont une influence remarquable avec une erreur très basse.

Tableau (IV.5) et les figures **(**IV.14-15) résume les résultats obtenus :

Tableau IV.A.5 : Résultats de types de l'erreur calculée par RNA

q_e / *Type d'erreur*	q_{e1}			q_{e2}			q_{e3}		
	Test	*Validation*	*Total*	*Test*	*Validation*	*Total*	*Test*	*Validation*	*Total*
Coefficient de détermination $\mathbf{R^2}$	0.9897	0.9968	0.9960	0.9871	0.9963	0.9957	0.9825	0.9973	0.9958
Coefficient de corrélation **R**	0.9956	0.9987	0.9980	0.9945	0.9987	0.9979	0.9925	0.9988	0.9979
Coefficient de régression **α**	0.9753	0.9722	0.9944	1.0118	1.0240	1.0038	0.9753	1.0159	0.9995
Constant **b**	-0.7527	0.8509	0.0932	-0.3612	-0.1101	-0.0489	0.4798	-0.0784	0.0454
EQM	1.9612	2.6113	**1.4898**	0.5142	**0.**1536	**0.1780**	0.5891	0.1264	**0.1912**

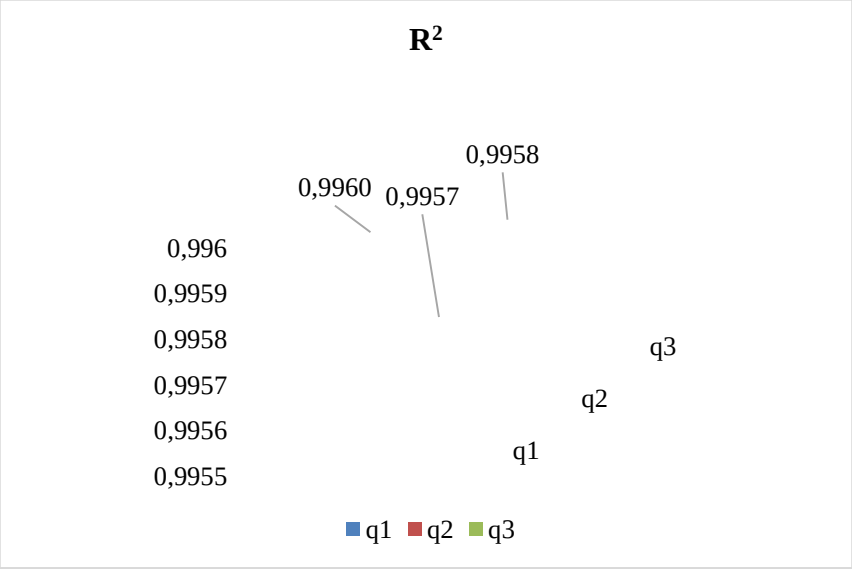


Figure IV.A.16 : Coefficient de détermination R^2 de différentes quantités adsorbées

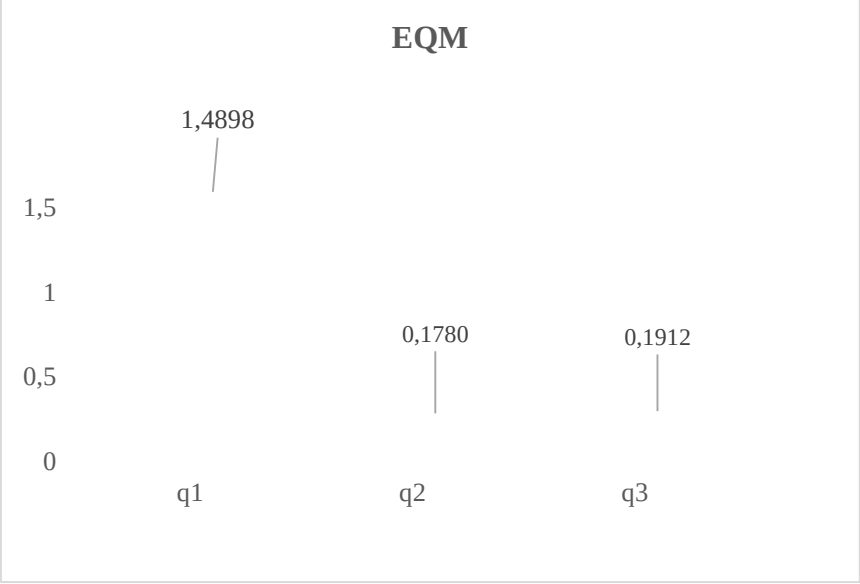


Figure IV.A.17 : Erreur EQM de différentes quantités adsorbées obtenus par RNA

Après l'élaboration du modèle neuronale, l'équation du modèle peut être écrite sous la forme suivante.

$$qe(1) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{1k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{8}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{1k}\right)\right) \quad \text{(IV.5)}$$

$$qe(2) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{2k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{8}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{2k}\right)\right) \quad \text{(IV.6)}$$

$$qe(3) = f_R\left(\sum_{k=1}^{6}\left(w_{3k} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{8}(w_{kj} \times X_j + b_{hj})\right) + b_{3k}\right)\right) \quad \text{(IV.7)}$$

Avec **6** est le nombre de neurones dans la 1ère couche cachée, **8** est le nombre de neurones dans la couche d'entrée, **3** est le nombre de neurones dans la couche de sortie, W_{ji}, W_{kj} etb_{Rk}, b_{sl} sont les poids et les biais de la couche cachée et la couche de sortie respectivement, f_h sont la fonction d'activation dans la couches cachées "tansig", f_R est la fonction d'activation de la couche de sortie "purelin". Les tableaux suivant indiquant les poids et les biais de la couche cachée et la couche de sortie :

Tableau IV.A.6 : poids et biais de la couche cachée

W j1	***W j2***	***W j3***	***W j4***	***W j5***	***W j6***	***W j7***	***W j8***	***b j***
3,7782	0,3453	0,5801	-3,2589	3,6505	-0,4434	0,372	1,0337	-3,0176
6,1209	-0,0216	4,5113	-4,826	1,0286	-19,9298	24,1201	-2,2904	-1,745
-702,4088	4,5356	-35,716	543,4511	-10,6056	134,8552	-46,4053	41,6268	-48,875
58,3127	-59,6097	-7,3098	34,4323	-31,8343	-0,2988	0,5579	0,1764	56,8703
159,7424	-0,8774	8,4412	-124,056	24,2879	-1,715	4,9168	-5,145	15,5557
-0,4397	0,2884	1,919	-12,6762	-5,9004	0,3927	-0,5261	-0,2552	-4,1599

Tableau IV.A.7: poids et biais de la couche sortie

W k1	***W k2***	***W k3***	***W k4***	***W k5***	***W k6***	***b k***
1,3632	0,0382	0,5056	21,9631	-0,7906	22,1628	-0,904
1,0129	0,2439	0,9787	54,8302	-0,1795	54,9675	-0,8653
-0,0414	-0,0639	2,1612	73,8696	2,1714	73,9097	-0,5996

Les figures IV.A.18-22 : représentent la différence entre la quantité adsorbée expérimentale et la quantité adsorbée calculé par RNA des trois adsorbats.

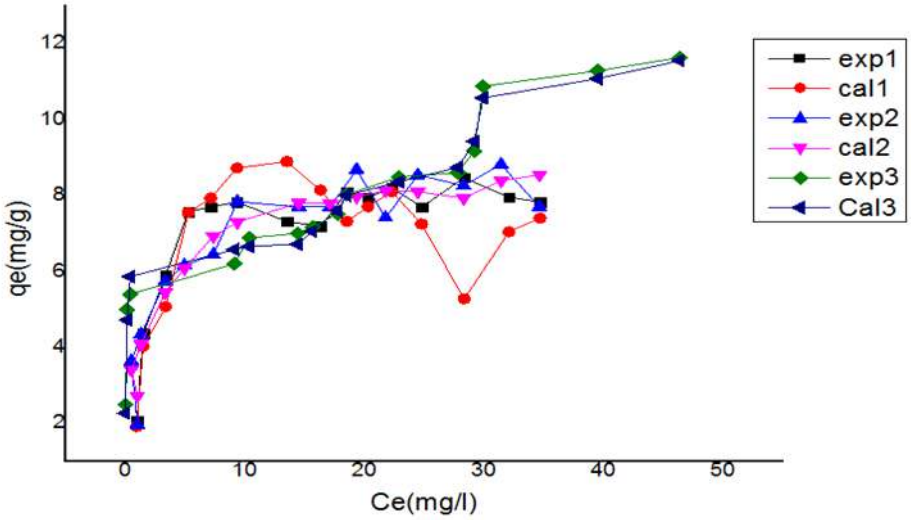


Figure IV.A.18 : La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

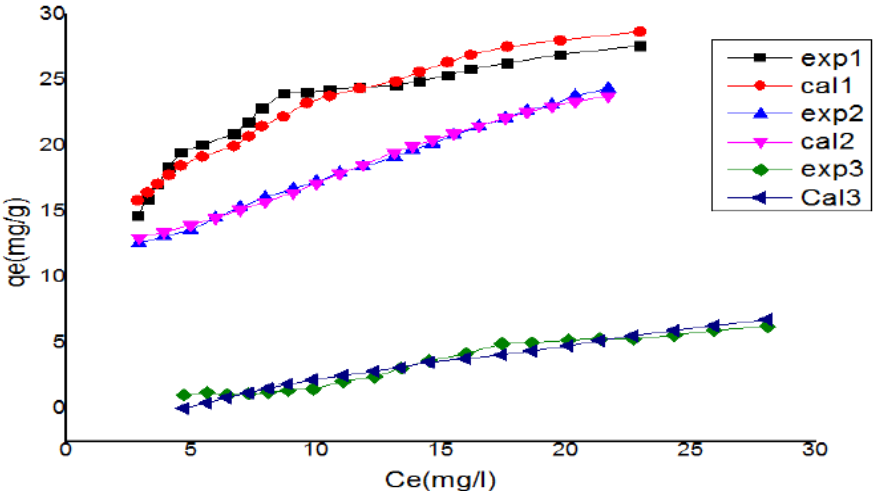


Figure IV.A.19 : La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

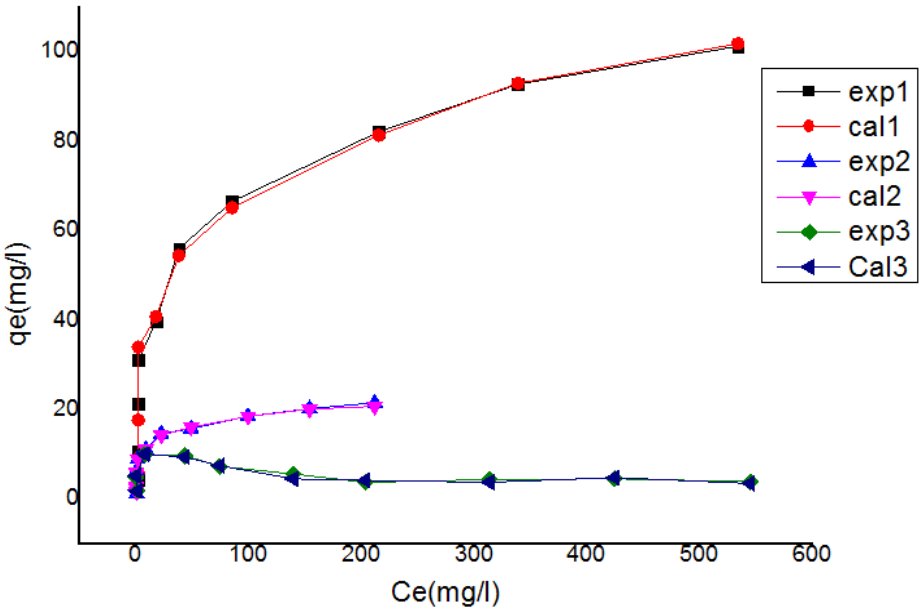


Figure IV.A.20 : La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

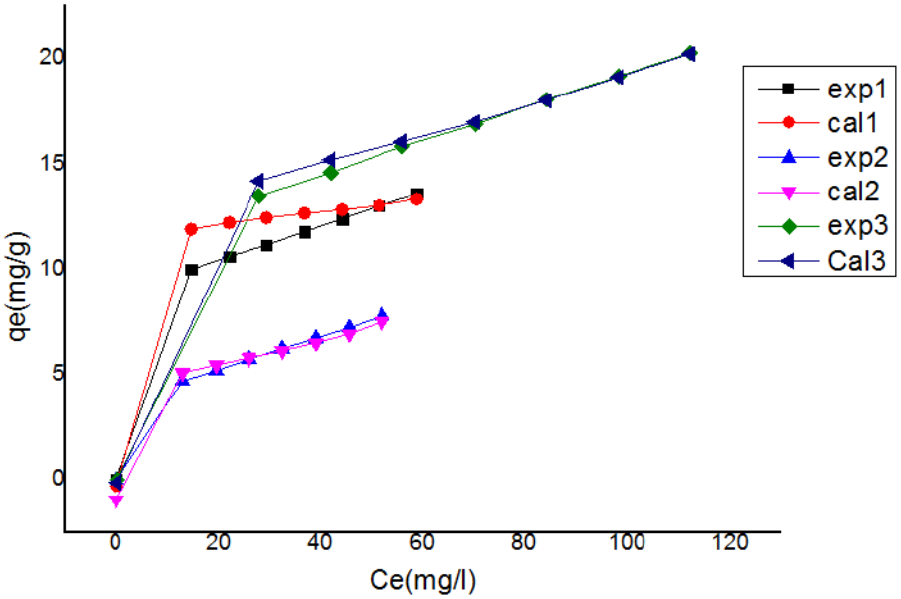


Figure IV.A.21 : La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

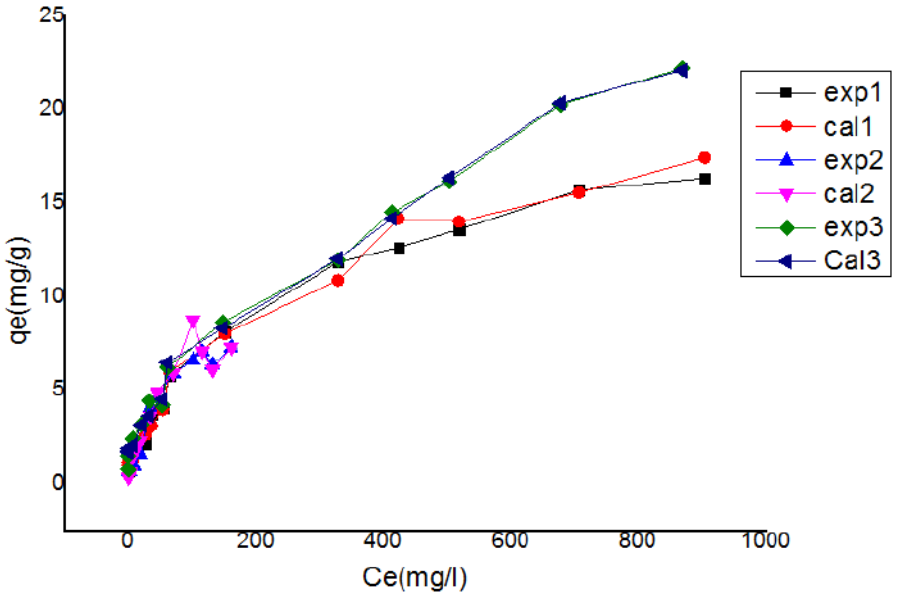


Figure IV.A.22: La quantité adsorbée calculée q_{ecal} (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale q_{eexp} (mg/g) des trois adsorbats (Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

IV.A.4. Modèle LS-SVM

IV.A.4.1. Méthodologie

Cette note explique les notions clés du fonctionnement de la modélisation par LS-SVM qui demande de suivre les étapes énoncées ci-dessous:

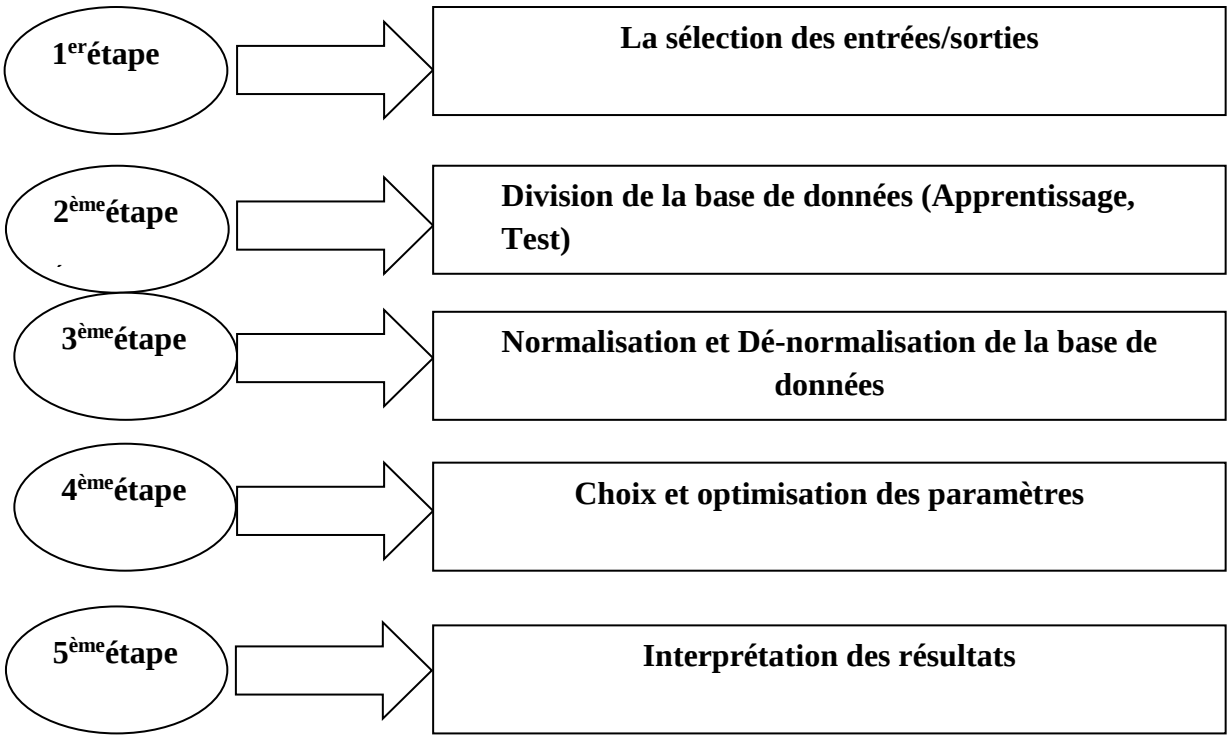


Figure IV.A.23: Méthodologie de travail.

IV.A.4.2. La sélection des entrées/sorties

Comme nous avons dit dans la contribution 01, La base de données est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (84 ; 11), la différence dans la répartition, répartie de la façon suivante :

- (84 ; 8) pour la matrice d'entrée.
- (84 ; 3) pour la matrice de sortie.

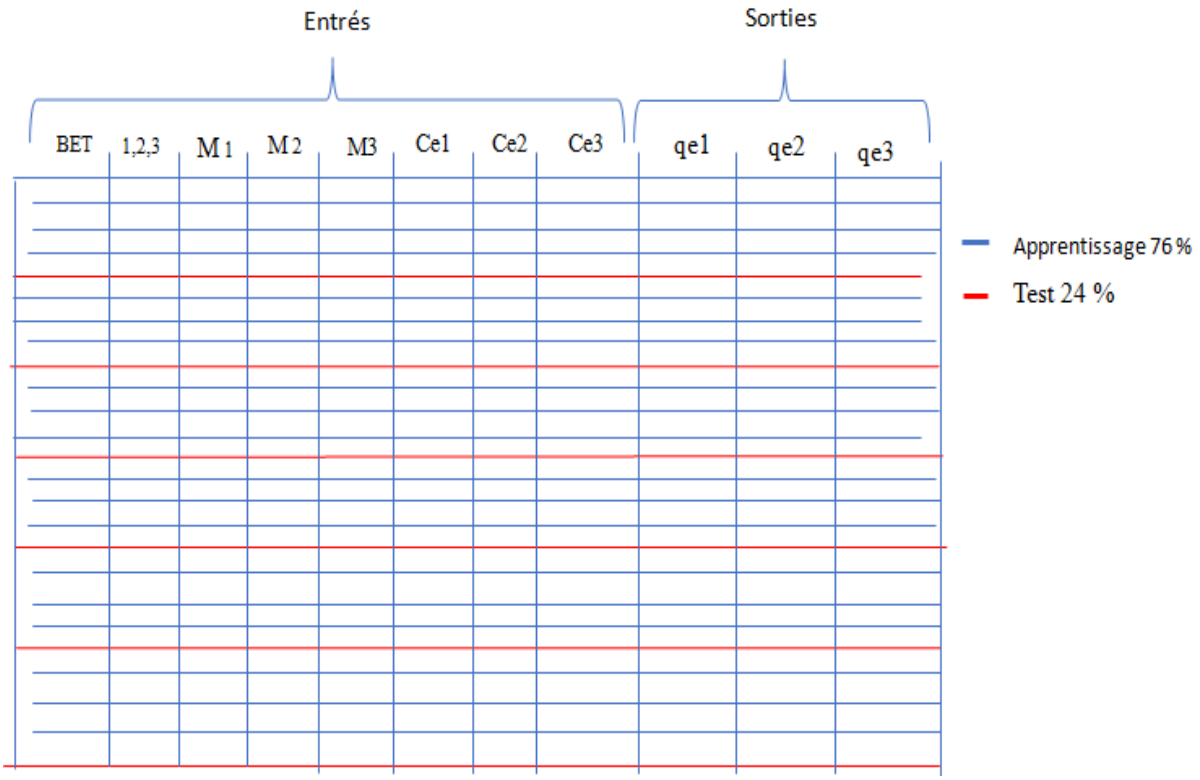


Figure IV.A.24: Répartition apprentissage/test

IV.A.4.3. Division de la base de données

La base de données est divisée en deux sous bases :

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

Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

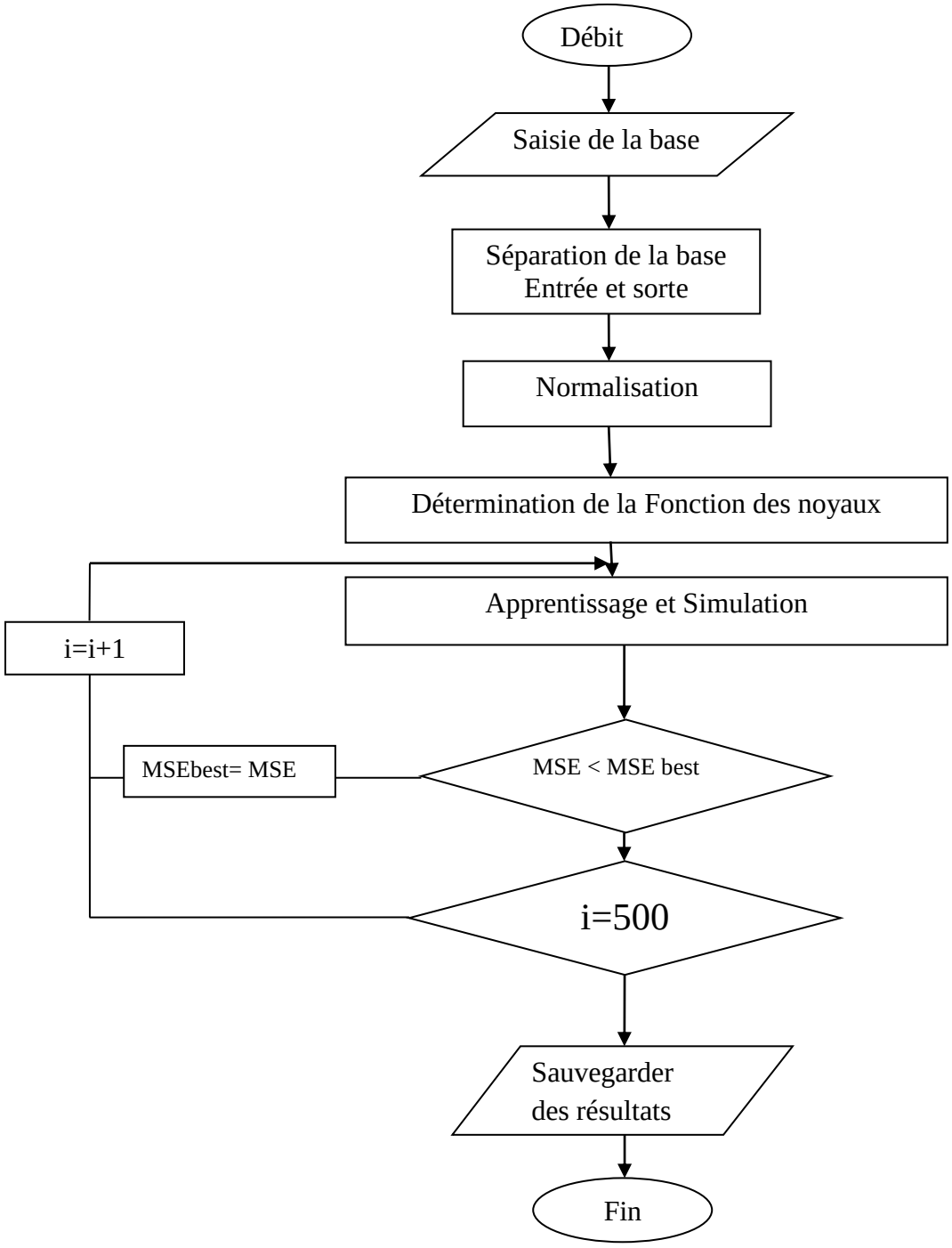


Figure IV.A.25: Organigramme de conception du SVM

Après des essais de répartitions de programmes avec plusieurs divisions de la base de données pour l'obtention d'un modèle Régression à vecteur de support moins carré optimal, nous avons trouvé la division ci-après :

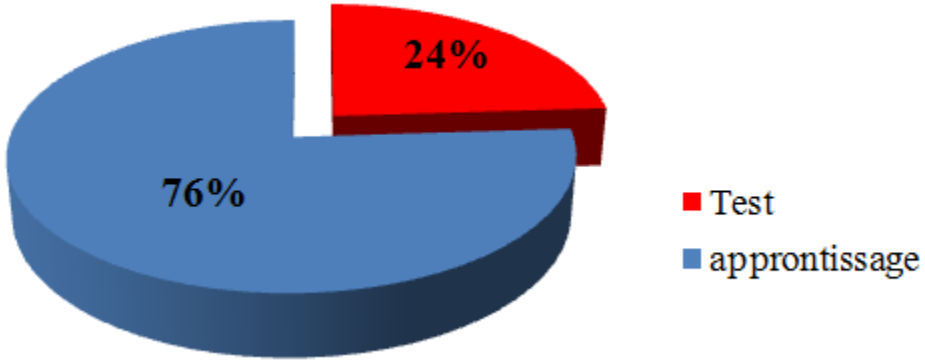


Figure IV.A.26: Division finale de la base de données (LS-SVM).

Dans cette étape les données sont subdivisées en deux ensembles :

- Un ensemble pour l'apprentissage (76 % de la base).
- Un ensemble pour le test (24 % de la base).

IV.A.4.4. Normalisation et Dé-normalisation de la base de données

Dans notre travail, on a utilisé la base de données qui est représentée Dans la division précédente. Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait par ligne

a) Normalisation des entrées $X_n = \sqrt[0.59]{x}$ (IV. 8)

b) Normalisation des sorties $\mathrm{y_n} = \frac{2\{y-\min(y)\}}{\{\max(y)-\min(y)\}} - 1$ (IV. 9)

Pour dé-normalisation les réponses nous utilisons la fonction MATLAB de code "postmnmx " illustrée par l'équation

$$y = 0.5\,(y_n + 1)(max(y) - min(y) + min(y) \qquad \text{(IV. 10)}$$

IV.A.4.5. Choix et optimisation des paramètres

Nous avons choisi la fonction des noyaux RBF Noyau. On commence par les fonctions de code MATLAB® (*fonctions linear Noyau, gaussian Noyau, polynomial Noyau*) après la fonction avoir effectué plusieurs divisions de la base (apprentissage, test) dans MATLAB®, Le résultat final a été calculé avec moindre erreur de LS-SVM.

Tableau IV.A.8: Fonctions des noyaux.

Linéaire Noyau	$k(x,y) = x.y + c$
Gaussienne Noyau	$k(x,y) = exp(\frac{-\|\| x-y \|\|^2}{2\sigma^2}$
RBF Noyau	$f(x) = \sum_i^N a_i y_i \, exp\left(\frac{-\|\| x-x_i \|\|^2}{2\sigma^2}\right) + b$
Polynomiale Noyau	$k(x,y) = ax.y + c)^d$

Les performances des (LS-SVM) sur la base d'apprentissage, test en termes d'erreur quadratique moyenne (EQM).

Avec

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

$$EQM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)^2 \qquad (IV.11)$$

- Le coefficient de détermination R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - \overline{y}_{i_{exp}})^2} \qquad (IV.12)$$

Avec

N : Le nombre des points des quantités adsorbées.
$\boldsymbol{y_{i^{cal}}}$: Vecteur calculer par les modèles des (LS-SVM).
$\boldsymbol{y_{i^{exp}}}$: Vecteur obtenu expérimentalement.
$\boldsymbol{\overline{y}_{i_{exp}}}$: La moyenne des éléments de vecteur.

IV.A.4.6. Interprétation des résultats

Après avoir effectué différentes essais (apprentissage, test), Les résultats de performances du modèle Régression à vecteur de support moins carré établis pour les quantités adsorbées (01, 02, 03) sont présentés sur les figures ci-dessous et montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal α (pente), β (ordonnée à l'origine).

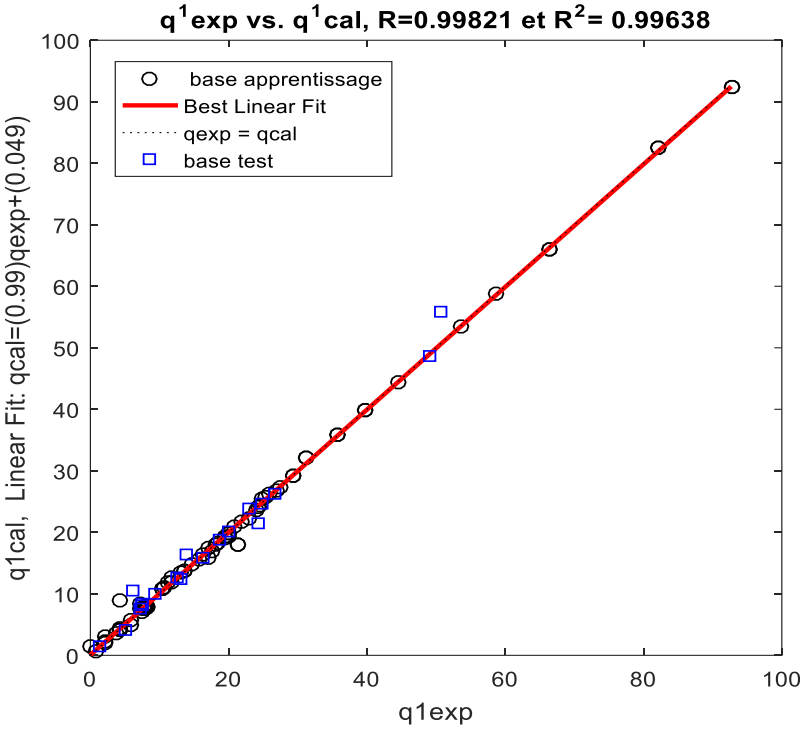


Figure IV.A.27: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

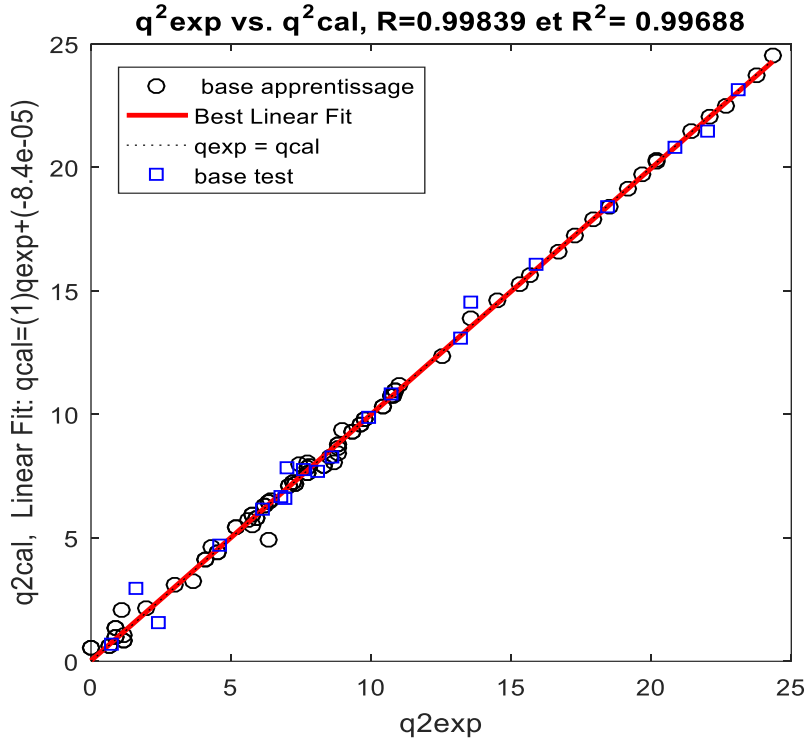


Figure IV.A.28: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

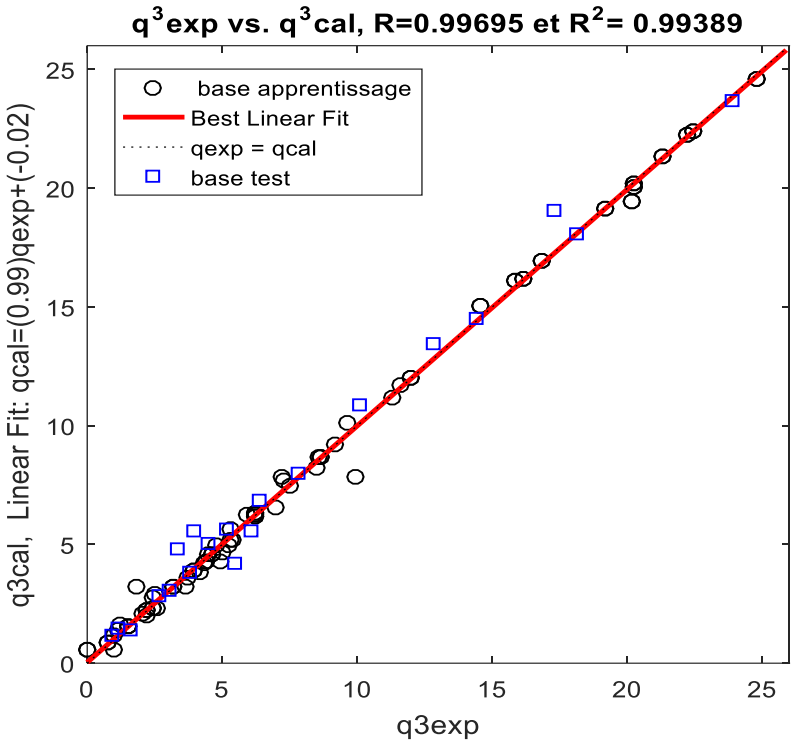


Figure IV.A.29: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q3 calculée par le LS-SVM et celle expérimentale

Tableau (IV.A.9) représente:

-Le modèle est capable de prédire la deuxième quantité adsorbée mieux que les autres (les coefficients petits par rapport q_{e1}, q_{e3}),

-La 1ère quantité adsorbée de la base de données à une influence sur la performance de modèle Régression à vecteur de support moins carré traduit par une erreur grande, par contre les autres quantités ont une influence remarquable avec une erreur très basse.

Tableau (IV.A.9) résume les résultats obtenus :

Tableau IV.A.9: Résultats de différents types de l'erreur calculée par LS-SVM.

q_e / Type d'erreur	q_1		q_2		q_3	
	Test	All	Test	All	Test	All
Coefficient de détermination R^2	0.9932	0.9964	0.9945	0.9969	0.9851	0.9939
Coefficient de corrélation R	0.9970	0.9982	0.9971	0.9984	0.9938	0.9969
Coefficient de régression α	0.9887	0.9925	1.0051	0.9987	0.9837	0.9920
Constant b	-0.292	0.0488	-0.1053	-0.0001	-0.217	-0.020
EQM	3.3516	**1.3571**	0.2534	**0.1364**	0.6163	**0.2826**

IV.A.5. Modèle SVM

Dans cette partie nous avons utilisé les mêmes étapes précédentes de la modélisation par LS-SVM.

IV.A.5.1. Division de la base de données

La base de données est divisée en deux sous bases :

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

Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage.

Après des essais de répartitions de programmes avec plusieurs divisions de la base de données pour l'obtention d'un modèle Régression à vecteur support optimal, nous avons trouvé la division ci-après :

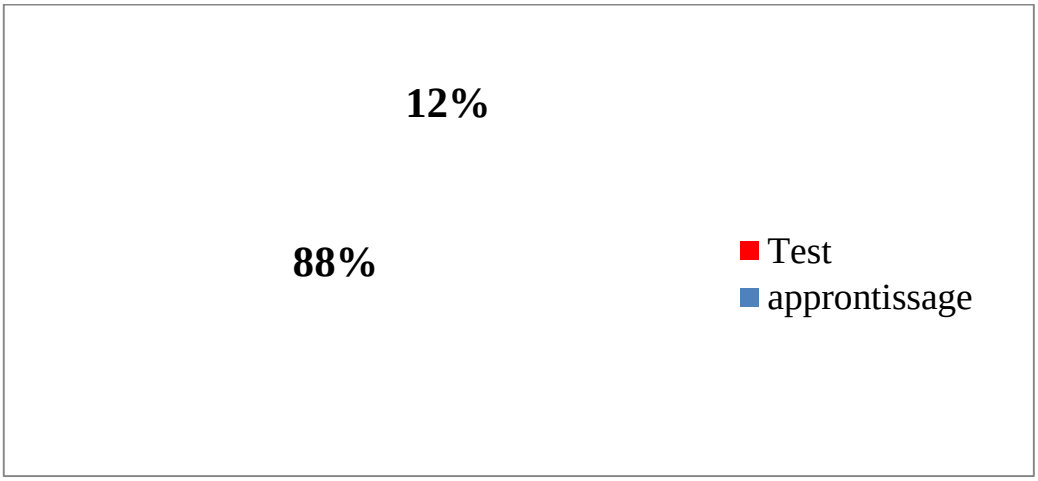


Figure IV.A.30: Division finale de la base de données (SVM).

IV.A.5.2. Choix et optimisation des paramètres

Nous avons choisi la fonction des noyaux « *polynomial Noyau* ». On commence par les fonctions de code MATLAB® (*fonctions linear Noyau, gaussian Noyau, RBF Noyau*) après la fonction avoir effectué plusieurs divisions de la base (apprentissage, test) dans MATLAB®, Le résultat final a été calculé avec moindre erreur de SVM.

IV.A.5.3. Interprétation des résultats pour SVM

Après avoir effectué différentes essais (apprentissage, test), Les résultats de performances du modèle du Régression à vecteur support établis pour les quantités adsorbées (01, 02, 03) sont présentés sur les figures ci-dessous et montrent bien que tous les points sont

situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal α (pente), β (ordonnée à l'origine),

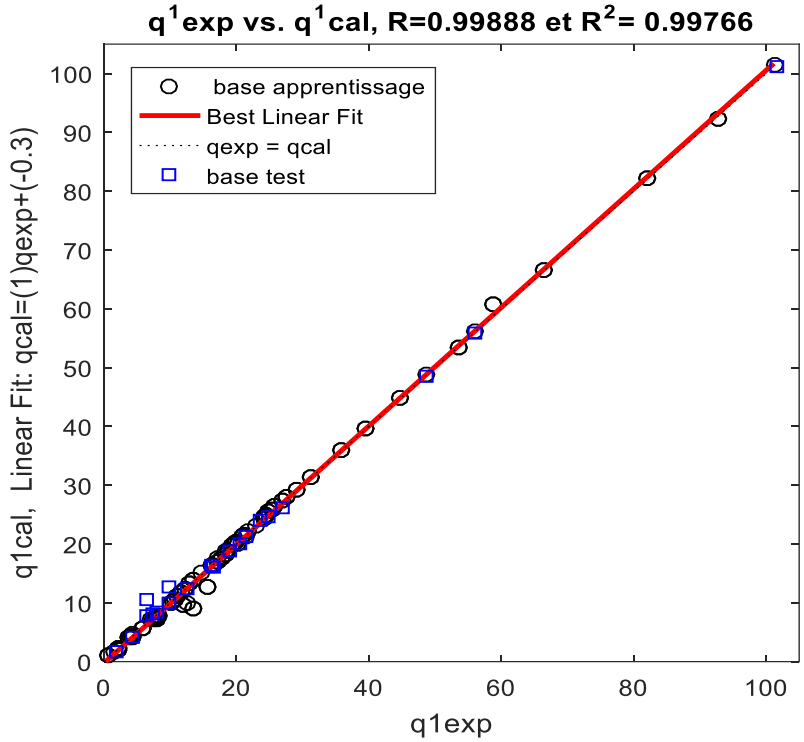


Figure IV.A.31: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le SVM et celle expérimentale

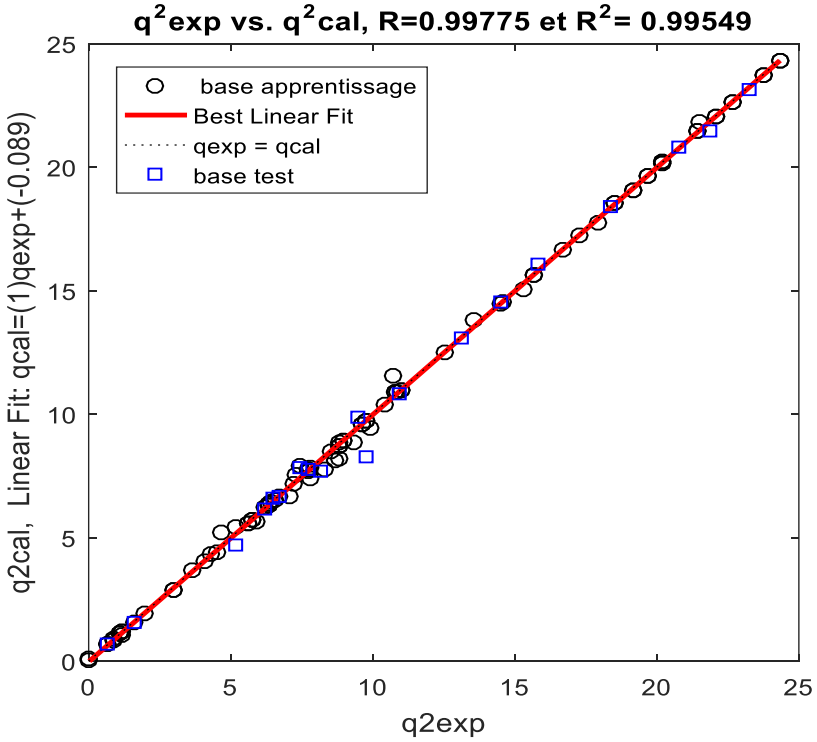


Figure IV.A.32: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le SVM et celle expérimentale

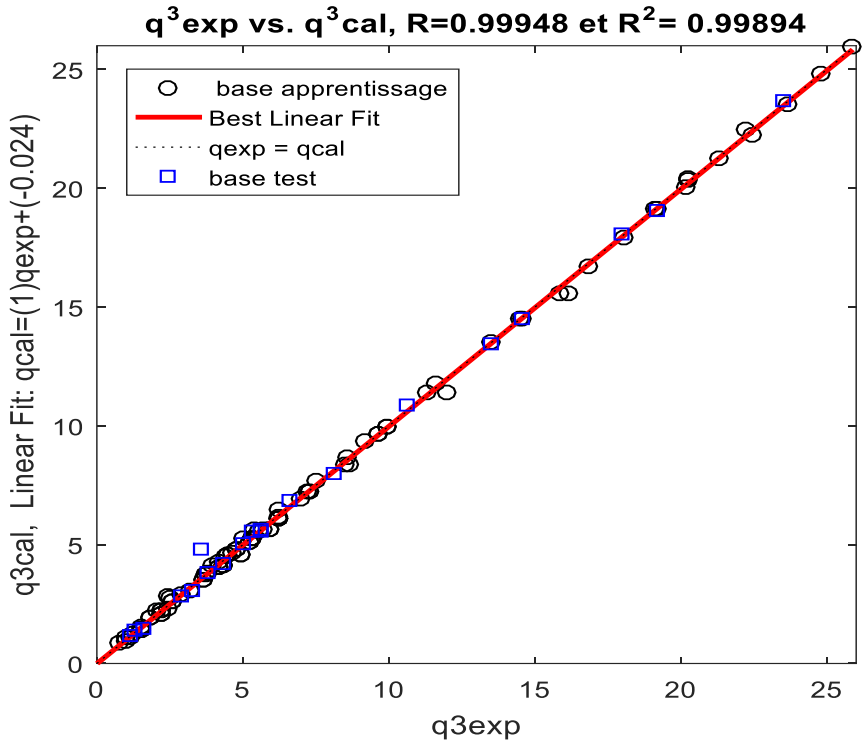


Figure IV.A.33: Régression linéaire entre la quantité adsorbée q_{e3} calculée par le SVM et celle expérimentale

Tableau (**IV.A.10**) représente:

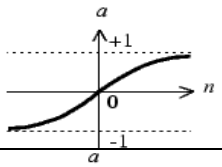
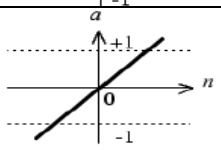
- Le modèle est capable de prédire la deuxième quantité adsorbée mieux que les autres (les coefficients petits par rapport q_{e1}, q_{e3}),
- La 1ère quantité adsorbée de la base de données à une influence sur la performance de modèle de la Régression à vecteur support traduit par une erreur grande, par contre les autres quantités ont une influence remarquable avec une erreur très basse.

Tableau (**IV.A.10**) résume les résultats obtenus :

Tableau IV.A.10: Résultats de différents types de l'erreur calculée par SVM.

Q_e / Type d'erreur	q_1		q_2		q_3	
	Test	All	Test	All	Test	All
Coefficient de détermination R^2	0.9971	0.9977	0.9848	0.9955	0.9975	0.9989
Coefficient de corrélation R	0.9988	0.9989	0.9927	0.9977	0.9989	0.9995
Coefficient de régression α	1.0152	1.0093	1.0254	1.0055	1.0025	0.9990
Constant b	-0.679	-0.3023	-0.326	-0.0893	-0.122	-0.024
EQM	0.2472	**0.8983**	0.1429	**0.1957**	0.0208	**0.0482**

Tableau IV.A.11 : Expression des fonctions de transfert et de leur code dans MATLAB

Fonctions de transfert	***Expression***	***Plot***	***MATLAB code***
Tangente hyperbolique	$a = \frac{e^{+n} - e^{-n}}{e^{+n} + e^{-n}}$		*tansig*
Linéaire	$a = n$		*purelin*

IV.A.4. Conclusion

La contribution 01 visait à modéliser un système d'adsorption ternaire de différents métaux lourds sur plusieurs adsorbants, en utilisant les modèles RNA, SVM et LS-SVM.
Le réseau neuronal statique optimisé a été trouvé avec une structure de {8-6-3}, fonction d'activation sigmoïde tangente pour le caché et le linéaire pour la couche de sortie, algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt. Le meilleur RNA a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0,9960, 0,9957, 0,9958] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1,4898, 0,1780, 0,1912] pour les trois sorties de l'ensemble de données global.

Le modèle de régression de vecteur de support des moindres carrés optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0,9964, 0,9969, 0,9939] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1,3571, 0,1364, 0,2826] pour les trois sorties de l'ensemble de données global. Le modèle de régression de vecteur de support optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0,9977, 0,9955, 0,9989] et une erreur quadratique moyenne EQM= [0,8983, 0,1957, 0,0482] pour les trois sorties et pour l'ensemble de données global.

Les résultats obtenus ont montré que les trois modèles présentent de bonnes aptitudes pour prédire les quantités adsorbées, même si une légère préférence va pour le modèle SVM.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] R. M. Aghav, S. Kumar, S. N. Mukherjee, Artificial neural network modeling in competitive adsorption of phenol and resorcinol from water environment using some carbonaceous adsorbents, Journal of Hazardous Materials 188 (2011) 67–77, doi:https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.067.

[2] A. R. Bagheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati, A. M. Ghaedi, A. Bazrafshan, M. R. Rahimi, Modeling and optimization of simultaneous removal of ternary dyes onto copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon using second-derivative spectrophotometry, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 65 (2016) 212–224, doi:https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.05.004.

[3] P. S. Pauletto, G. L. Dotto, N. P. G. Salau, Optimal artificial neural network design for simultaneous modeling of multicomponent adsorption, Journal of Molecular Liquids 320 (2020) 114418, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114418.

[4] P. S. Pauletto, J. O. Gonçalves, L. A. A. Pinto, G. L. Dotto, N. P. G. Salau, Single and competitive dye adsorption onto chitosan–based hybrid hydrogels using artificial neural network modeling, Journal of Colloid and Interface Science 560 (2020) 722–729, doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.10.106.

[5] D. I. Mendoza-Castillo, H. E. Reynel-Ávila, F. J. Sánchez-Ruiz, R. Trejo-Valencia, J. E. Jaime-Leal, A. Bonilla-Petriciolet, Insights and pitfalls of artificial neural network modeling of competitive multi-metallic adsorption data, Journal of Molecular Liquids 251 (2018) 15–2doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.12.030.

[6] A. Gopinath, B. G. Retnam, A. Muthukkumaran, K. Aravamudan, Swift, versatile and a rigorous kinetic model based artificial neural network surrogate for single and multicomponent batch adsorption processes, Journal of Molecular Liquids 297 (2020) 111888, doi:https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111888.

[7] P. S. Pauletto, S. F. Lütke, G. L. Dotto, N. P. G. Salau, Forecasting the multicomponent adsorption of nimesulide and paracetamol through artificial neural network, Chemical Engineering Journal (2020) doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127527.

[8] J. J. González Costa, M. J. Reigosa, J. M. Matías, E. F. Covelo, Soil Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn sorption and retention models using SVM: Variable selection and competitive model, Science of the Total Environment 593–594 (2017) 508–522, doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.195.

[9] Y. Wang, J. Chen, W. Tang, D. Xia, Y. Liang, X. Li, Modeling adsorption of organic pollutants onto single-walled carbon nanotubes with theoretical molecular descriptors using MLR and SVM algorithms, Chemosphere 214 (2019) 79–84, doi:https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.074.

[10] K. Kadirvelu, J. Goel, Cjj. Rajagopal, Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent, Journal of Hazardous Materials 153 (2008) 502–507, .

[11] Y. Zhu, J. Hu, J. Wang, Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan, Journal of Hazardous Materials 221 (2012)

155–161, .

[12] F. Qin, B. Wen, X.-Q. Shan, Y.-N. Xie, T. Liu, S.-Z. Zhang, S. U. Khan, Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat, Environmental Pollution 144 (2006) 669–680, .

[13] M. Jain, V. K. Garg, K. Kadirvelu, M. Sillanpää, Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons, International Journal of Environmental Science and Technology 13 (2016) 493–500,

[14] D. Mohan, K. P. Singh, Single-and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse—an agricultural waste, Water Research 36 (2002) 2304–2318, .

[15] S. Zhou, X. Chu, S. Cao, X. Liu, Y. Zhou, Prediction of the ground temperature with ANN, LS-SVM and fuzzy LS-SVM for GSHP application, Geothermics 84 (2020) 101757, doi:https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.101757.

[16] C. M. Amado, C. J. Minahk, E. Cilli, G. Oliveira, F. G. Dupuy, Jo ur l P re, BBA - Biomembranes (2019) 183135, doi:https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119076.

[17] H. Benimam, C. Si-Moussa, M. Laidi, S. Hanini, Modeling the activity coefficient at infinite dilution of water in ionic liquids using artificial neural networks and support vector machines, Neural Computing and Applications 32 (2020) 8635–8653, doi:https://doi.org/10.1007/s00521-019-04356-w.

Contribution 02 : Modélisation par SVM

Chapitre IV:
Contribution 02 : Modélisation par SVM.

IV.B.1. Introduction

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le plus utilisé dans l'adsorption des matières organiques et des métaux dissouts dans l'eau ainsi que pour l'élimination des odeurs des eaux. Actuellement, beaucoup de travaux de recherche qui ont été publiés sur l'adsorption des métaux lourds par le charbon actif. Ces travaux montrent que celui-ci est très efficace. L'adsorption demeure l'une des techniques d'élimination des polluants organiques et métalliques la plus utilisée pour son efficacité, la facilité de sa mise en œuvre et son coût d'investissement accessible. Cette méthode nécessite le choix d'un adsorbant qui présente de bonnes caractéristiques (surface spécifique élevée, disponibilité, prix de revient bas et son impact sur l'environnement, ...).Pour bien comprendre et contrôler le phénomène d'adsorption multi-composants qui est considéré comme compétitive et complexe, plusieurs méthodes de modélisation ont été proposé tels que la méthode dite machine à support vecteur qui présente quelques avantages en comparaison avec d'autres techniques d'intelligence artificiel notamment elle nécessite une petite base de données, ne présente pas le problème de minimum local. L'objectif principal de cette contribution est de tester la faisabilité de modélisation par la méthode support à vecteur machine à prédire la quantité adsorbée par l'adsorbant de chaque polluant (métaux lourds) en fonction de quelques paramètres indépendant caractérisant le phénomène.

IV.B.2. Modélisation par SVM

IV.B.2.1. Méthodologie de travail : La présente étude est effectuée selon la procédure de travail illustrée dans la figure IV.B.1.

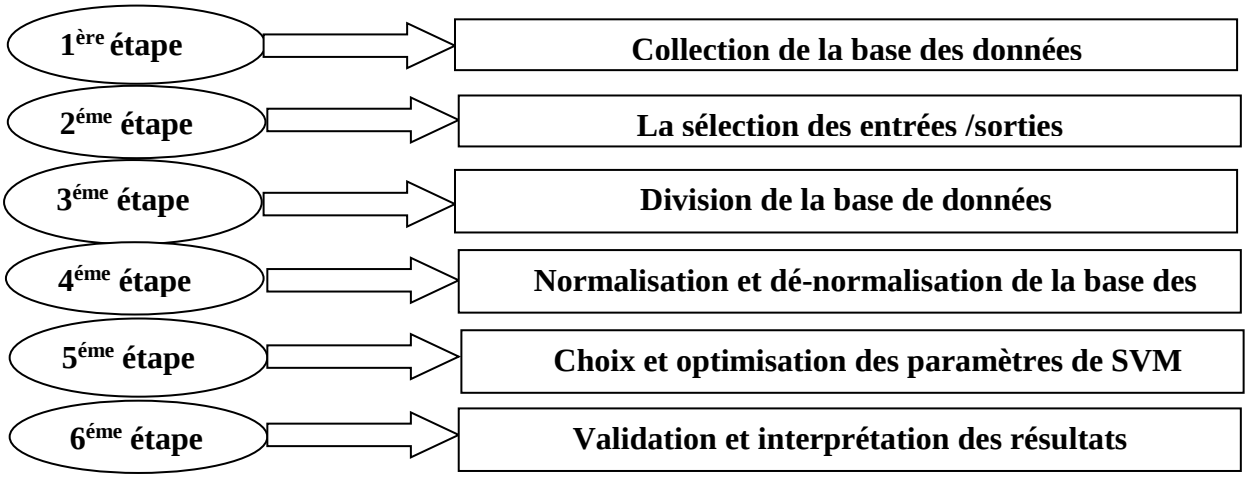


Figure IV.B.1. Méthodologie de travail

IV.B.2.2. Collection et préparation de la base des données

Notre objectif principal est de proposer un modèle basé sur un nombre réduit d'entrées facilement accessibles. Il convient aussi de signaler que lors d'une recherche bibliographique, l'efficacité d'élimination R (%) et la capacité d'adsorption q_e (mg/g) sont importants et significatifs pour décrire le processus d'adsorption, mais ces deux paramètres ne sont pas toujours disponibles dans la littérature, raison pour laquelle, plusieurs méthodes ont été proposé tels que {modèles empiriques notamment Langmuir et Freundlich, méthodes d'intelligences artificiels et d'autres}. Dans cette étude la capacité d'adsorption est sectionnée comme paramètre de sortie en raison de sa disponibilité dans les articles choisis afin de construire notre base de données. Cinq variables d'entrée sont retenues et choisies par rapport à deux critères importants {leurs influences sur le phénomène physique et leurs communes disponibilités dans les articles choisis}, ces paramètres sont {le potentiel hydrogène (pH), température du mélange (°C), la surface spécifique de l'adsorbant (m^2/g), la masse moléculaire des ions métalliques (g/mol) et la concentration à l'équilibre des ions dans l'adsorbants}.

Tableau IV.B.1. Sources bibliographiques des données expérimentales

Références bibliographiques	Adsorbats	Adsorbants	Points
[1]	Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	12
[2]	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Tourbe du Heilongjiang	10
		Tourbe danoise	10
[3]	Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	15
[4]	Cd^{+2}+Ni^{+2}+Co^{+2}	Les nanotubes	14
[5]	Pb^{+2},Hg^{+2}+Zn^{+2}	Charbon active	39
[6]	Pb^{+2}+Cd^{+2}+Ni^{+2}	Cellulose	24
		Nombre total des points : 124	

Le tableau IV.B.1, montre les sources bibliographiques de chaque système dans la base de données respectivement. Comme le modèle SVM ne peut pas extrapoler, nous avons représenté dans le tableau IV.B.2, les domaines de variation de chaque paramètre sélectionné dans la base de données.

Tableau IV.B.2. Domaines des données expérimentales.

Analyses statistiques des paramètres	Entrées					Sortie
	M_w (g.mol^{-1})	As (m^2.g^{-1})	pH	T (°C)	C_e (mg. g^{-1})	q_e (mg. g^{-1})
Maximum	207.2	960	8.46	105	869.24	203,627
Minimum	28.01	3.795	4.1	20	0,099734	0,416987

Pour la construction de notre modèle, l'ensemble des données d'apprentissage est constitué de 75% des données choisies aléatoirement par l'utilisation de la fonction ***dividerand*** de

MATLAB 2018. Les 25% restantes sont utilisées comme ensemble de test pour SVM. Cette division a pour but d'éviter le sur-apprentissage.

La fiabilité et la précision des modèles, développés à partir des méthodes d'intelligence computationnelle, reposent sur diverses quantités statistiques calculés pour les ensembles d'apprentissage et de test :

- Erreur absolue moyenne, {MAE}
- Erreur prédictive du modèle (%), {MPE}
- Racine de l'erreur quadratique moyenne {RMSE}
- Erreur standard de prédiction (%) {SEP}
- Écart type de la valeur résiduelle {RPD}
- Coefficient de détermination (R^2)
- Coefficient de corrélation (R)

Les formules mathématiques de ces critères statistiques sont données comme suit [7–9] :

$$MAE = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right| \quad (\text{IV.13})$$

$$MPE(\%) = \frac{100}{n}\sum_{i=1}^{n}\left|\frac{\left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)}{y_{i_{exp}}}\right| \quad (\text{IV.14})$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)^2}{n}} \quad (\text{IV.15})$$

$$SEP(\%) = \frac{RMSE}{Ye} \times 100 \quad (\text{IV.16})$$

$$RPD = \frac{SD}{RMSE} \quad (\text{IV.17})$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - \overline{y_{i_{exp}}})^2} \quad (IV.18)$$

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{exp}} - \overline{y_{i_{exp}}}\right) \times \left(y_{i_{cal}} - \overline{y_{i_{cal}}}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{exp}} - \overline{y_{i_{exp}}}\right)^2} \times \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{cal}} - \overline{y_{i_{cal}}}\right)^2}} \quad (\text{IV.19})$$

IV.B.2.3. Résultats de modélisation par SVM

Pour SVM nous avons, il est souvent utile de normaliser les entrées et les sorties, de manière à ce qu'elles se situent dans une plage spécifiée, ce qui peut permettre d'éviter les débordements numériques et d'accélérer la convergence de l'algorithme.

Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait par ligne.

- Normalisation des entrées :$X_n = X^{0.013}$
- Normalisation des sorties : $Y_n = 3 \times log10(Y)$

Pour dé-normalisation des réponses, nous utilisons la fonction suivante :

$$Y = 10^{\frac{Y_n}{3}} \qquad (IV.20)$$

IV.B.2.4. Choix et optimisation des paramètres de SVM

Pour SVM nous avons choisir le modèle SVM régression de MATLAB, l'optimisation de ses paramètres notamment la fonction noyaux (gaussian, RBF et polynomial), les valeurs optimales de la constante C(boxConstraint), epsilon et le paramètre de la fonction noyaux (KernelScale) du modèle. Dans cette étude nous avons choisir la méthode de Cross-validation "holdout" que nous avons fixé à 0.25 qui signifie de 75% des données sont utilisées pour l' apprentissage et 25% pour la validation. Les expressions mathématiques des fonctions du noyau testé sont présentées dans le tableau IV.3, et les paramètres optimisés du modèles SVM sont présentés dans le tableau 5.

Tableau IV.B.3. Expressions mathématiques des fonctions du noyau

RBF	$f(x) = \sum_i^N a_i y_i \, exp\left(\frac{-\|\|x-x_i\|\|^2}{2\delta^2}\right)$+b
Polynomial	$K(x,y)=(ax.y+c)^d$
Linear	K (x,y)= x.y + c
Gaussian	$K(x,y)= \exp\left(\frac{-\|\|x-y\|\|^2}{2\delta^2}\right)$

Tableau IV.B.4. Les paramètres optimisés du modèle SVM.

C	ε		σ	Quantité de Vecteur de Support	Fonction kernel
280	0.034		1	180	RBF

L'équation du modèle SVM peur être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0}(x, \alpha_i, \alpha_i^*) = \sum_{i=1}^{N} (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot \left[\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp\left(-\frac{\|x - x_i\|^2}{2\sigma^2}\right)\right] . b \qquad (IV.21)$$

$\alpha_i - \alpha_i^*$ et b sont déterminé au cours de la phase d'apprentissage.

IV.B.2.5. Interprétation des résultats

Les figures IV.2.a-c montrent les diagrammes de dispersion de la capacité d'adsorption calculée en fonction de la capacité d'adsorption expérimentale. Ces diagrammes montrent clairement la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à travers une dispersion serrée des points sur la première bissectrice. Cependant on peut remarquer l'existence d'un certain nombre de points éloignés qui peuvent être attribué à l'existence de points aberrants et la qualité de généralisation du modèle.

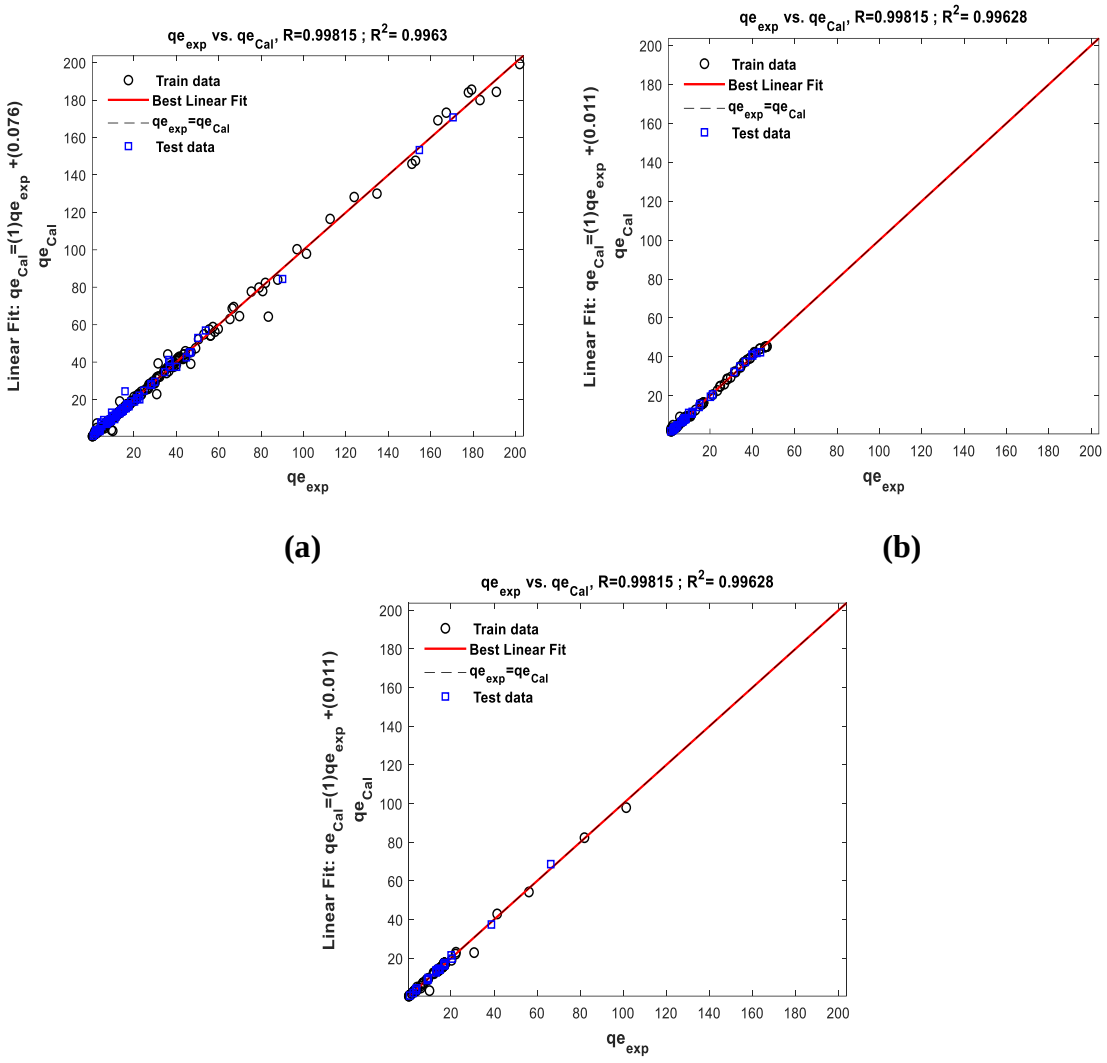


Figure IV.B.2. Diagramme de dispersion de la capacité d'adsorption calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale par le modèle SVM "RBF" :**(a)** premier polluant (q_{e1}), **(b)**deuxième polluant(q_{e2}),**(c)**troisième polluant(q_{e3}).

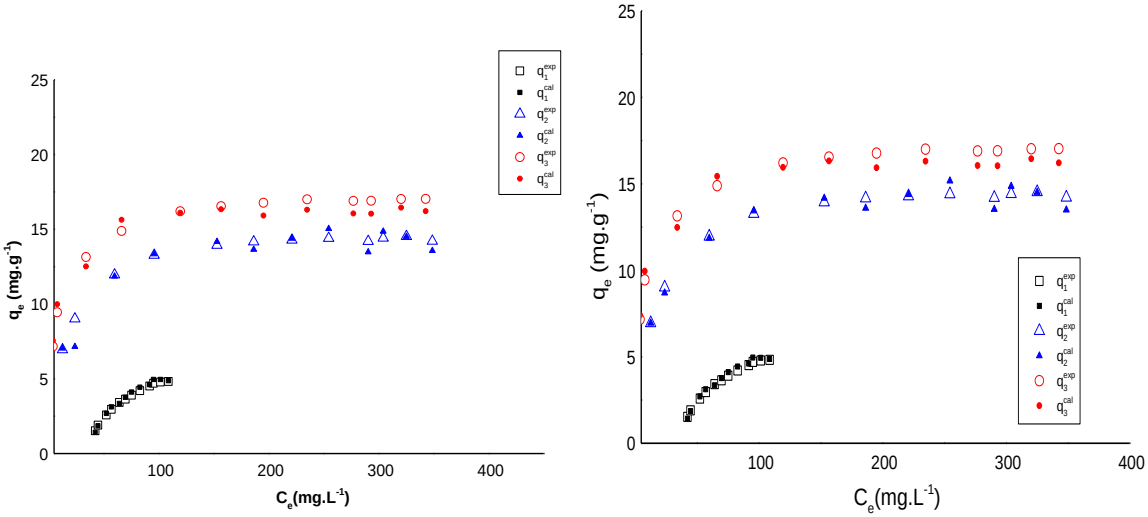


Figure IV.B.3. Comparaison entre q_e^{cal} par SVM et q_e^{exp}des trois adsorbats (Pb^{+2},Hg^{+2}, Zn^{+2}) à différente température**(25 et 30°C)** en fonction de la concentration C_e.

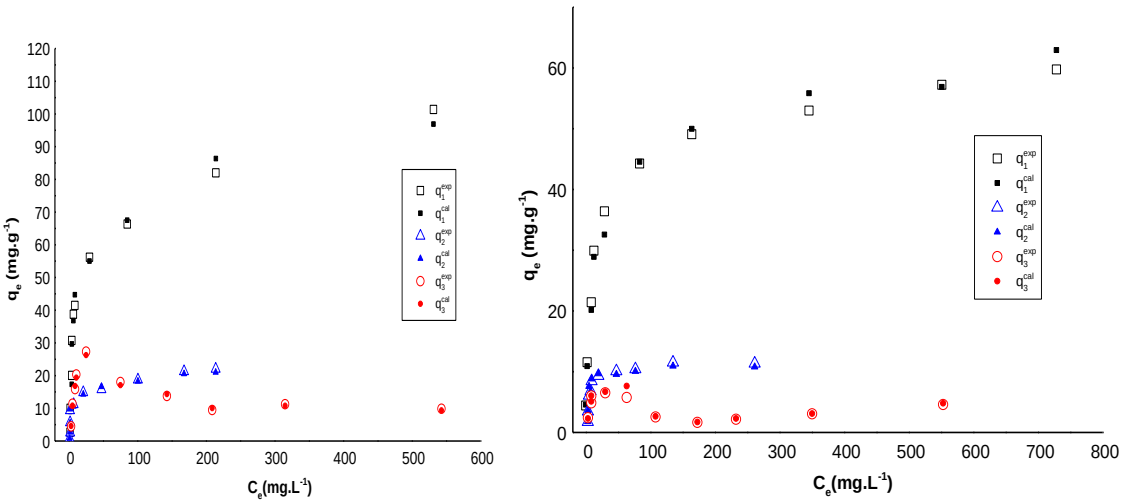


Figure IV.B.4. Comparaison entre q_e^{cal} par SVM et q_e^{exp} des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) à différent pH **(4.1 et 6.45)** en fonction de la concentration C_e.

Les figures IV.3-4 représentent la quantité adsorbée (q_e^{exp}) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) sous l'effet du pH et la température, elles montrent bien que les points calculés par le modèle SVM sont juxtaposés sur celles de l'expérimentales, ce qui confirme une autre fois la performance du modèle SVM optimisé.

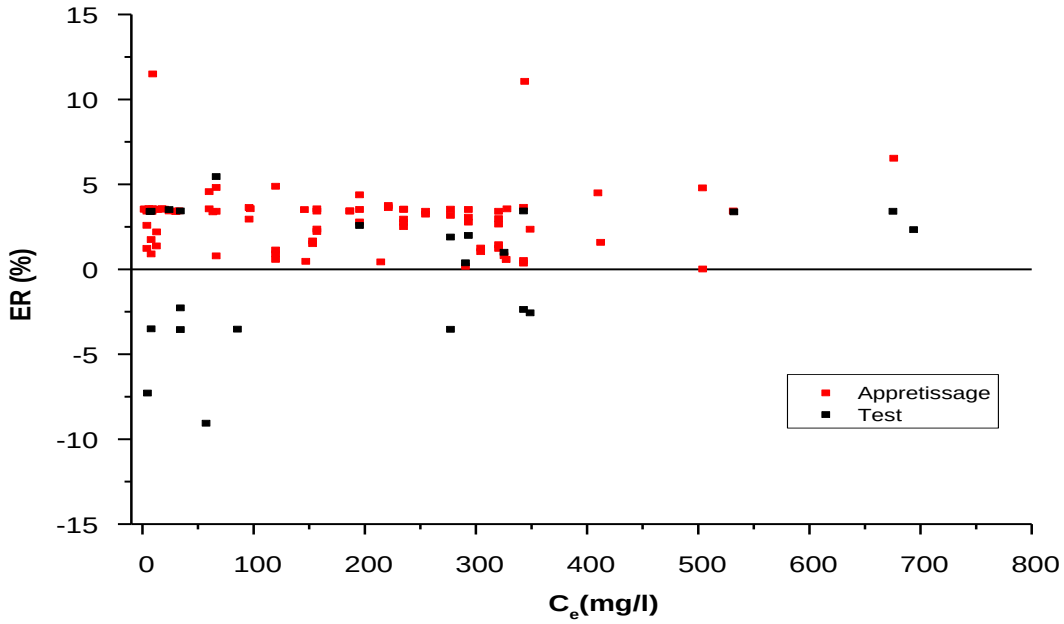


Figure IV.B.5. Erreur relative (%) de la 1ère quantité adsorbée en fonction de Ce

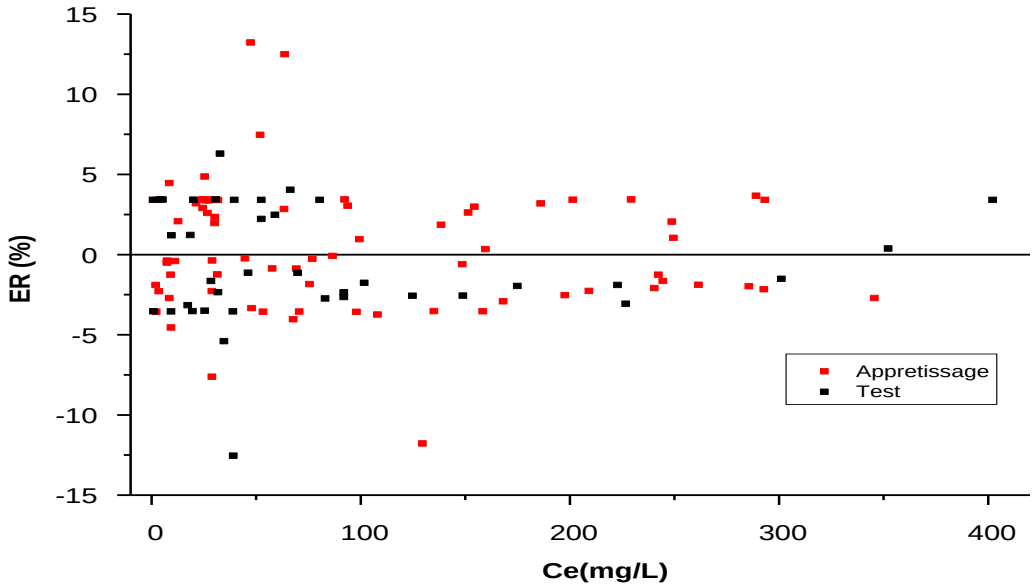


Figure IV.B.6. Erreur relative (%) de la 2ème quantité adsorbée en fonction de Ce

Afin de visualiser quantitativement la distribution des erreurs relatives nous avons adoptés une deuxième comparaison en termes d'analyse statistiques à travers le calcul de l'erreur relative en fonction de la concentration à l'équilibre montrant la distribution de la valeur absolue de cette erreur en %. Les figures 4-6 représentent l'erreur relative en fonction de la concentration à l'équilibre pour chaque ion métallique respectivement. Pour les trois cinétiques la majorité des points sont situés autour de la ligne zéro. Quantitativement l'ER pour les quelques points aberrant ne dépasse pas 15% pour la topologie optimale.

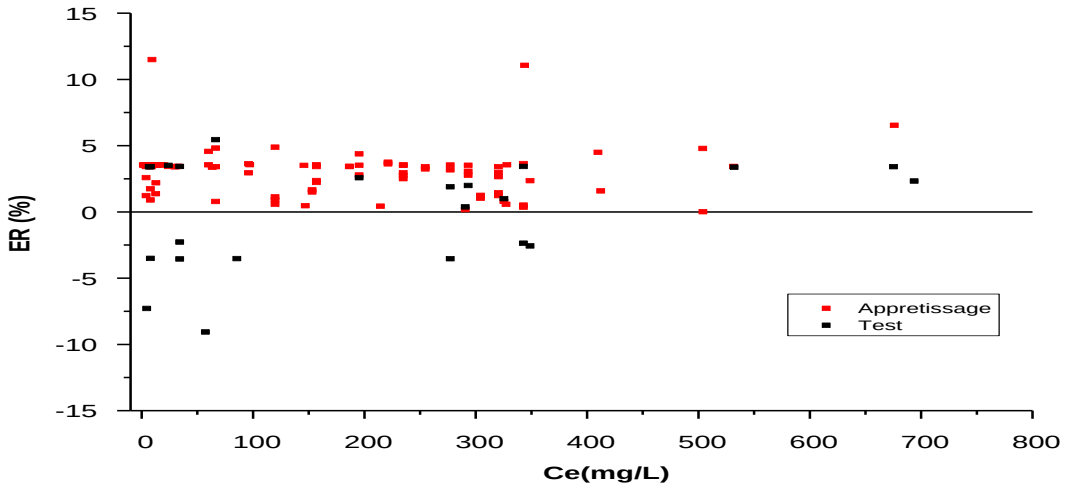


Figure IV.B.7. Erreur relative (%) de la 3ème quantité adsorbée en fonction de Ce

Ces remarques relatives à l'ER sont mieux illustrées sur les diagrammes de distribution des figures IV.8-10.

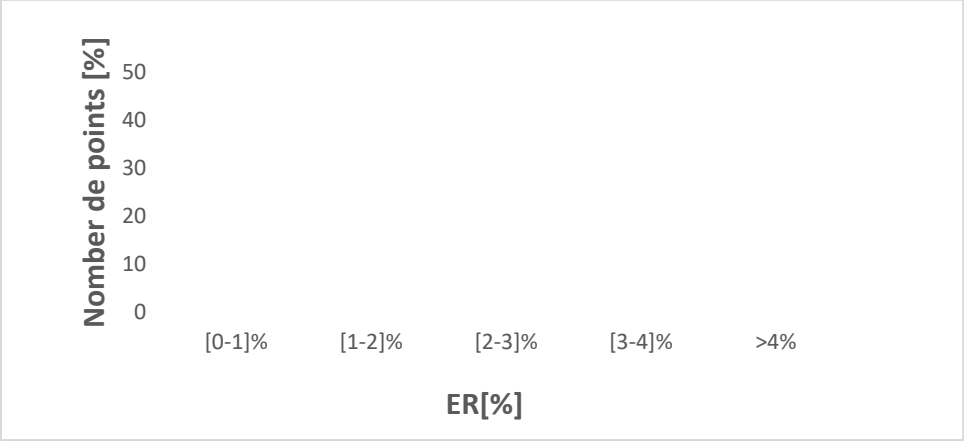


Figure IV.B.8. Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 1ère quantité adsorbée

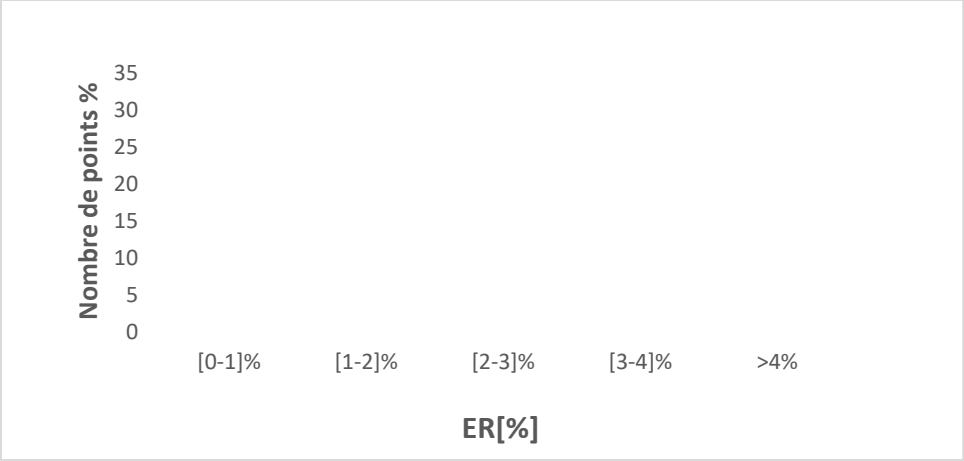


Figure IV.B.9. Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 2ème quantité adsorbée

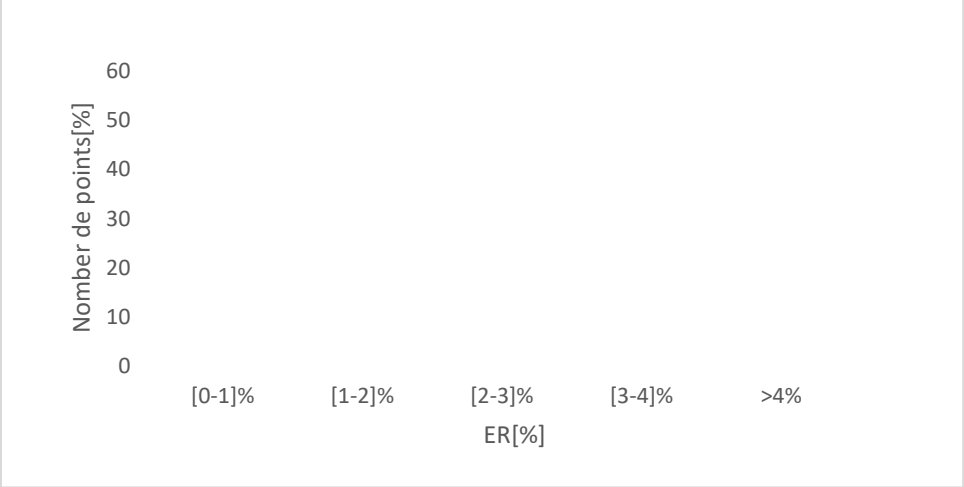


Figure IV.B.10. Diagrammes de distribution d'ER [%] pour le modèle optimisé de la 3ème quantité adsorbée

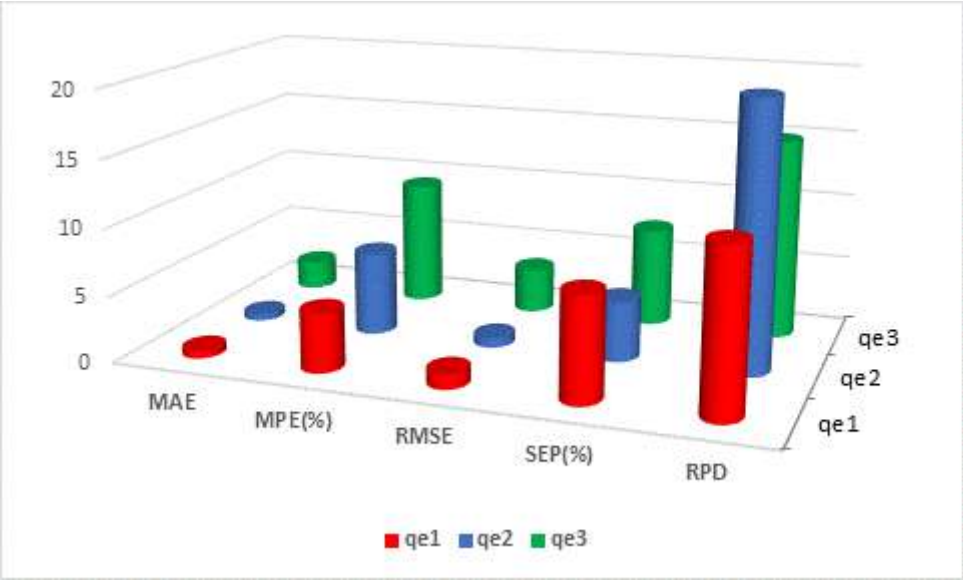


Figure IV.B.11. Comparaison statistique entre la quantité adsorbée (q_{e1}, q_{e2}, q_{e3})

IV.B.2.6. Analyse de sensibilité du modèle SVM optimisé

Une analyse de sensibilité a été réalisée pour évaluer l'effet des paramètres d'entrée sur la quantité adsorbée. L'entrée la plus pertinente peut être reconnue par le facteur de pertinence r, compris entre -1 et +1. Le facteur de pertinence (r) a été appliqué pour évaluer le degré d'influence de chaque paramètre sur la quantité adsorbée, les valeurs ont été calculées à l'aide de la formule suivante (k varie de 1 à 5) [10] :

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{n}(X_{,i} - \overline{X})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(X_{,i} - \overline{X})^2 \sum_{i=1}^{n}(y_i - \bar{y})^2}} \qquad (IV.22)$$

Où $X_{k,i}$est l'ième valeur de l'entrée k, Yi est l'ième valeur de sortie, $\overline{X_k}$ est la valeur moyenne de l'entrée k, y est la valeur moyenne du paramètre de sortie, la valeur absolue de r_k a une relation directe sur la sortie, comme on peut le voir sur la figure 11. La surface spécifique suivie par le pH et la température ont un effet inverse sur la quantité adsorbée et la masse moléculaire suivie par la concentration à l'équilibre ont un effet positif sur la quantité adsorbée.

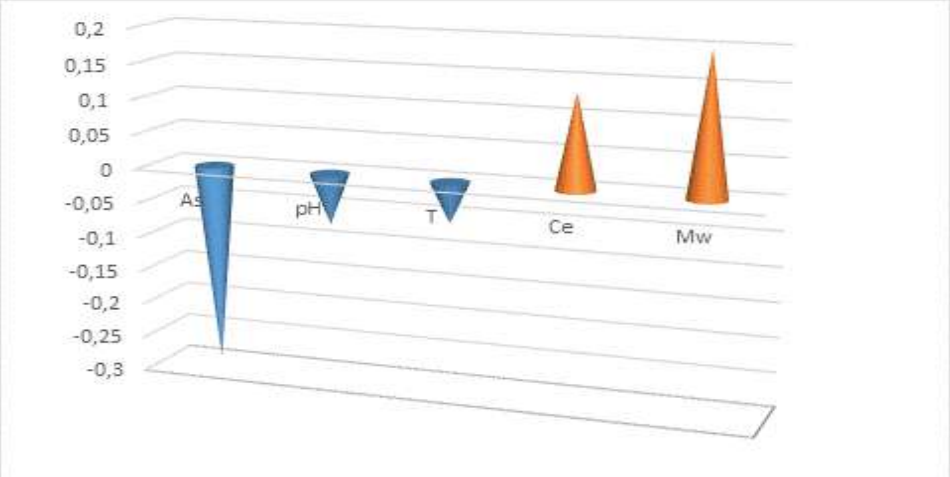


Figure IV.B.12. Résultats de l'analyse de sensibilité réalisée sur le modèle optimisé pour toutes les entrées sur la sortie

IV.B.2.7. Interface graphique

Après avoir construit le modèle SVM, c'est-à-dire déterminer ses poids synaptiques et ses biais, nous avons développé un programme informatique en langage MatLab®. Cette démarche permet à l'utilisateur d'avoir tous les inputs nécessaires à l'exécution de ce modèle pour calculer la sortie. Cette démarche a été faite dans le but d'apporter plus de souplesse à l'utilisation de modèle SVM élaboré. Le programme va donc permettre de faire un calcul simple et rapide du q_e.

Figure IV.B.13. Interface graphique développée pour le calcul de la quantité adsorbée

IV.B.3. Conclusion

Cette contribution avait comme objectif de modéliser le processus d'adsorption en employant les techniques d'intelligences artificiels. Les résultats sont présentés comme suit : Un seul modèle de type support vecteur machine (SVM) a été développée employant une base de données regroupant plusieurs systèmes d'adsorption de métaux lourds. Ce modèle a été développé pour calculer la capacité d'adsorption en employant quelques paramètres caractérisant les adsorbats et l'adsorbant comme matrice d'entrée. En se basant sur la théorie de la méthode de la modélisation nono-linéaire SVM, un programme Matlab a été fait pour entrainer et optimiser les paramètres de la méthode SVM tes que {nombre de support vecteur et les hyper-paramètres}. La performance de ce modèle été validée sur des données réelles et en employant quelques critères statistiques tels que REQM= [1.136, 0.694, 3.362], EAM= [0.547,0.478, 2.135] et R^2= [0.9963, 0.9963, 0.9963], les résultats montrent que ce modèle est capable de prédire les trois quantités adsorbées avec de très grande précision. Les résultats sont encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Plus d'une étude de sensibilité montrant l'intérêt de chaque entrée par rapport à la sortie, une interface graphique conviviale a été conçu pour faciliter le calcul des capacités d'adsorption sans connaitre le phénomène physique.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Mohan, D., and Singh, K. P., 2002, "Single-and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse—an Agricultural Waste," Water Res., 36(9), pp. 2304–2318.

[2] Qin, F., Wen, B., Shan, X.-Q., Xie, Y.-N., Liu, T., Zhang, S.-Z., and Khan, S. U., 2006, "Mechanisms of Competitive Adsorption of Pb, Cu, and Cd on Peat," Environ. Pollut., 144(2), pp. 669–680.

[3] Kadirvelu, K., Goel, J., and Rajagopal, Cjj., 2008, "Sorption of Lead, Mercury and Cadmium Ions in Multi-Component System Using Carbon Aerogel as Adsorbent," J. Hazard. Mater., 153(1–2), pp. 502–507.

[4] Roy, A., and Bhattacharya, J., 2013, "A Binary and Ternary Adsorption Study of Wastewater Cd (II), Ni (II) and Co (II) by c -Fe 2 O 3 Nanotubes," Sep. Purif. Technol., 115, pp. 172–179.

[5] Mendoza-castillo, D. I., Reynel-ávila, H. E., and Ávila-camacho, B. A., 2019, "Understanding the Adsorption of Pb 2 + , Hg 2 + and Zn 2 + from Aqueous Solution on a Lignocellulosic Biomass Char Using Advanced Statistical Physics Models and Density Functional Theory Simulations," 365(January), pp. 305–316.

[6] Qu, J., Tian, X., Jiang, Z., Cao, B., Sarah, M., Hu, Q., Feng, C., Feng, Y., Meng, X., and Zhang, Y., 2020, "Multi-Component Adsorption of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) onto Microwave-Functionalized Cellulose : Kinetics , Isotherms , Thermodynamics , Mechanisms and Application for Electroplating Wastewater Puri Fi Cation," 387(November 2019).

[7] Soleimani, R., Saeedi Dehaghani, A. H., Shoushtari, N. A., Yaghoubi, P., and Bahadori, A., 2018, "Toward an Intelligent Approach for Predicting Surface Tension of Binary Mixtures Containing Ionic Liquids," Korean J. Chem. Eng., 35(7), pp. 1556–1569.

[8] Todeschini, R., Ballabio, D., and Grisoni, F., 2016, "Beware of Unreliable Q2! A Comparative Study of Regression Metrics for Predictivity Assessment of QSAR Models," J. Chem. Inf. Model., 56(10), pp. 1905–1913.

[9] Zhang, Y., Gao, X., Smith, K., Inial, G., Liu, S., Conil, L. B., and Pan, B., 2019, "Integrating Water Quality and Operation into Prediction of Water Production in Drinking Water Treatment Plants by Genetic Algorithm Enhanced Artificial Neural Network," Water Res., 164, p. 114888.

[10] Baghban, A., Kardani, M. N., and Mohammadi, A. H., 2018, "Improved Estimation of Cetane Number of Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs) Based Biodiesels Using TLBO-NN and PSO-NN Models," Fuel, 232, pp. 620–631.

Conclusion Générale

Conclusion générale

Cette thèse traite la modélisation de phénomène de l'adsorption multi-composant des métaux lourds sur différents adsorbants par utilisation de trois approches statistiques ont été développées à savoir : les réseaux de neurones artificiels de type perceptron multicouches (ANN-MLP), Machines à vecteurs de support (SVM), et machine à vecteur de support moindre carré (LS-SVM).

La contribution 01 visait à modéliser un système d'adsorption ternaire de différents métaux lourds sur plusieurs adsorbants, en utilisant les modèles RNA, SVM et LS-SVM.

Le réseau neuronal statique optimisé a été trouvé avec une structure de {8-6-3}, fonction d'activation sigmoïde tangente pour le caché et le linéaire pour la couche de sortie, algorithme d'apprentissage Levenberg-Marquardt. Le meilleur RNA a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0.9960, 0.9957, 0.9958] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1.4898, 0.1780, 0.1912] pour les trois sorties de l'ensemble de données global.

Le modèle de régression de vecteur de support des moindres carrés optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0.9964, 0.9969, 0.9939] et une erreur quadratique moyenne EQM= [1.3571, 0.1364, 0.2826] pour les trois sorties de l'ensemble de données global. Le modèle de régression de vecteur de support optimisé a été trouvé avec un coefficient de détermination R^2= [0.9977, 0.9955, 0.9989] et une erreur quadratique moyenne EQM= [0.8983, 0.1957, 0.0482] pour les trois sorties et pour l'ensemble de données global.

Les résultats obtenus ont montré que les trois modèles présentent de bonnes aptitudes pour prédire les quantités adsorbées, même si une légère préférence va pour le modèle SVM.

Dans la deuxième contribution, un seul modèle de type support vecteur machine (SVM) a été développé en employant une base de données regroupant plusieurs systèmes d'adsorption de métaux lourds. Ce modèle a été développé pour calculer la capacité d'adsorption en employant quelques paramètres caractérisant les adsorbats et l'adsorbant comme matrice d'entrée.

En se basant sur la théorie de la méthode de la modélisation nono-linéaire SVM, un programme Matlab a été fait pour entrainer et optimiser les paramètres de la méthode SVM tes que {nombre de support vecteur et les hyper paramètres}.

La performance de ce modèle été validée sur des données réelles et en employant quelques critères statistiques tels que REQM= [1.136, 0.694, 3.362], EAM= [0.547,0.478, 2.135] et R^2= [0.9963, 0.9963, 0.9963], les résultats montrent que ce modèle est capable de prédire les trois quantités adsorbées avec de très grande précision.

Les résultats sont encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Plus d'une étude de sensibilité montrant l'intérêt de chaque entrée par rapport à la sortie, une interface graphique conviviale a été conçu pour faciliter le calcul des capacités d'adsorption sans connaitre le phénomène physique.

En s'articulant sur l'élaboration d'un programme sur MatLab. Les résultats montrent que le bon SVM a été trouvé avec une erreur quadratique moyenne et un coefficient de détermination très acceptable pour les trois sorties q_{e1}, q_{e2} et q_{e3} respectivement.

En perspective, tout en estimant avoir atteint notre objectif tracé pour cette étude, il serait souhaitable d'essayer d'autres techniques récentes de modélisation et d'optimisation d'intelligence artificielle telles que les approches de modélisation type support vecteur machine, réseau de neurone type perceptron multicouches (ANN-MLP), logique floue couplé avec réseaux de neurones artificiels (ANFIS).