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

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

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :
Mr. MIHOUB Abderrahim
Mr. KHALDI Omar

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

Option : Génie des Procèdes des Matériaux

Dirigé par :

- Dr. LAIDI Maamar (Encadreur)
- Pr.HANINI Salah (CO-Encadreur)
-Mr. HENTABLI Mohamed (CO-Encadreur)

Thème

Modélisation par réseau de neurones et machines à vecteurs supports :

Contribution à l'étude de l'adsorption multi-composant (tertiaire) des métaux lourds sur différents adsorbants

Soutenue le 15 mai 2018 Devant l'honorable jury composé de :

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

Promo 2017-2018

REMERCIMENT

Le travail de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'un projet de fin d'études réalisé à l'université YAHIA FARES de Médéa.

En premier lieu, nous remercions Dieu le tout puissant de nous avoir donné la volonté et le courage pour réaliser ce travail.

Nous tenons à adresser nos plus sincères remerciements à notre promoteur Docteur LAIDI Maamar et à nos Co-promoteurs professeur HANINI Salah et monsieur HENTABLI Mohamed pour leurs temps précieux qu'ils nous ont consacré, qui ont dirigé et suivi nos travaux et qui ont toujours su nous faire confiance et nous apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Je tiens à remercier sincèrement M. BITTAM Said, enseignant à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant notre jury de soutenance.

Je remercie, également, M. MESELLEM Yamin pour l'honneur qui'il m'a fait en acceptant d'examiner ce mémoire et ainsi apporté ses contribution à ce travail.

Nous présentons aussi nos sincères remerciements à tous les enseignants du département du génie des procédés et environnement qui ont contribué à notre formation.

Enfin, à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de nos sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A ALLAH tout *puissant qui m'assisté en me donnant la force et la santé pour réaliser le présent travail*

A mes premiers professeurs dans la vie, mes très chers parents qui mon toujours soutenus, aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect, mon amour et ma considération pour les sacrifices que vous avez consentis pour mon instruction. Puisse Dieu, vous accorder santé, bonheur et longue vie

A mon cher frère malek

A mes chères sœurs kholod et hasna

A toute la famille MIHOUB et BENAIMECH

Une spéciale dédicace à imiyo…

Hantabli, Bourak et Ibrir

A tous mes collègues de la promotion 2018

A tous ceux qui ont contribué dans ma formation depuis mon enfance et pendant tous les niveaux.

A mon binôme Omar et à toute sa famille.

« MIHOUB Abderrahim »

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à:

Mon cher père,

Ma très chère mère,

Mes très chers frères et soeurs,

Toute ma famille,

A tous mes camarades des groupes :

Génie des procédés

Une spéciale dédicace à amigo…

Hantabli, Bourak ,Sabour et Ibrir

A mon binôme Abderrahim et à toute sa famille.

A tout mes amis que j'ai connus dans ma vie

A tous les enseignants et toutes les enseignantes de génie des procédés chimiques

Khaldi Omar

نمذجة الامتزاز متعدد المكونات بواسطة الشبكة العصبية الاصطناعية ، شعاع الدعم الآلي وشعاع الدعم الآلي الأقل تربيعا

الملخص:

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

ويتمثل الهدف من هذا العمل في نمذجة ظاهرة الامتزاز متعدد المكونات باستخدام تصاميم قائمة على الذكاء الاصطناعي ،حيث اقترحنا منها ثلاثة تصاميم (الشبكة العصبية الاصطناعية، شعاع الدعم الآلي ، شعاع الدعم الآلي الأقل تربيع)، حيث تم جمع قاعدة بيانات من عدة مصادر (مقالات علمية) تتمحور حول الامتزاز الثابت متعدد المكونات (الثلاثي) للتنبؤ بالكميات الممتزة ،وقد استخدمنا كوسيلة في تطبيق برمجة هذه التصاميم ببرنامج MATLAB.

في الفرع الاول قمنا باستخدام تصميم الشبكة العصبية الاصطناعية ،وقد اشارت النتائج الى أن الشبكة العصبية الاصطناعية المتحصل عليها (RNA) ذات بنية (8–6–3)، 8 خلايا عصبية في طبقة المداخل؛ 6 خلايا عصبية في الطبقة المخفية و 3 خلايا عصبية في طبقة النواتج قد اعطت اكثر فعالية بعد تطبيق عدة بنيات .

اما في الفرع الثاني انتهجنا تصميمين(LS-SVR، SVR) أجريت بشكل بسيط وسريع وكانت أكثر دقة واستقرارًا من تصميم (RNA) .

النتائج المستخلصة من الفرعين تُظهر أن تصميم SVR أعطى دقة أعلى ومتوسط خطأ صغير مقارنة مع (LS-SVR، RNA)، بمتوسط مربع الخطأ لكل من SVR وLS-SVR وRNA يقدر ب (0.620,0.592, 0.3807) على التوالي.

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

الكلمات الدالة : امتزاز متعدد المكونات،المعادن الثقيلة، الشبكات العصبية الاصطناعية، شعاع الدعم الآلي، شعاع الدعم الآلي الأقل تربيع.

Modélisation d'Adsorption Multicomposants en utilisant l'approche RNA, LS-SVR et SVR

Résumé :

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 (multimétal) 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-composants tertiaire (multimétal) 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. Cette étude propose trois nouveaux algorithmes de modélisation, à savoir le réseau de neurones artificiel (RNA), la Régrussion à vecteurs de support (SVR) et la Régrussion à vecteur de support au moindre carré (LS-SVR), pour une prédiction précise de diverses quantités de multi-composants tertiaires en utilisant des paramètres opérationnels généralement disponibles. Ces trois méthodes ont été programmées en utilisant le logiciel MATLAB. Les résultats montrent que le réseau de neurones artificiel (RNA) obtenu une résultat plus préciser à partir d' architecture de neurones {8-6-3} dans les couches d'entrée, cachée et de sortie respectivement.

Dans notre cas, les modèles SVR et LS-SVR ont été légèrement représenter , ils sont plus précis et stables et rapides avec moindre différence que la méthode RNA. Les SVR montrent une plus grande précision que LS-SVR et ANN avec respectivement {0.3807, 0.592, 0.620} en termes de MSE moyen.

En raison de la précision de la prédiction, de la stabilité du modèle et de l'efficacité de calcul, le modèle SVR est fortement recommandé pour estimer la cinétique d'adsorption d'un système multicomposant.

Mots-clés: adsorption multicomposants, métaux lourds, réseaux de neurones artificiels, Régrussion de vecteur de support, Régrussion de vecteur de support de moindres carrés.

Multicomponent adsorption modeling using ANN, LS-SVR, and SVR approach

Abstract:

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) multicomponents adsorption system using artificial intelligence-based models. In this work database has been collected from scientific papers that contain the adsorption kinetic of various adsorbates on different adsorbent. This study proposes three novel modeling algorithms, i.e. Artificial Neural Networks (ANN), Support Vector Régrussion (SVR) and Least-Square Support Vector Régrussion (LS-SVR), for accurate prediction of various tertiary multicomponents quantities using commonly available operational parameters. These three methods were programmed using **MATLAB** software. Results show that the Artificial Neural Networks (ANN) has an architecture of {8-6-3} neurons in the input, hidden and output layers respectively.

The SVR and LS-SVR models were slightly performed, more accurate and stable and rapid than the ANN method. The SVR show higher accuracy than LS-SVR and ANN with {0.3807, 0.592, 0.620} in terms of mean MSE respectively.

Considering the prediction accuracy, model stability and computational efficiency, the SVR model is highly recommended to estimate adsorption kinetic of a multicomponents system.

Keywords: Multicomponents adsorption, heavy metals, artificial neural networks, Support vector Régrussion, Least-square support vector Régrussion.

TABLE DE MATIÈRE

Table des matières
Liste des figures
Liste des tableaux
Introduction générale 2

Chapitre I : pollution par les métaux lourd et méthodes de traitement

I.1 Introduction 5
I.2 Définitions 5
I.3 Métaux lourds 6
I.3.1 Le plomb 6
I.3.1.1 Caractéristiques et propriétés 7
I.3.1.2 Caractéristiques physico-chimiques 7
I.3.1.3 Contamination de l'eau 7
I.3.1.4 Toxicité 8
I.3.2 Le zinc 8
I.3.2.1 Propriétés chimiques 9
I.3.3 Le Cuivre 9
I.3.3.1 Origine des contaminations 9
I.3.3.2 Propriétés chimiques 10
I.3.4 Le cobalt 10
I.3.4.1 propriétés chimiques 11
I.4 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement 11
I.5 Les rejets des métaux lourds dans l'eau 12
I.6 Impact environnemental et toxicité des métaux lourds 13
I.6.1 Effet sur la santé 14
I.7 Techniques d'élimination des métaux lourds 15
I.7.1 Procédés de transfert liquide-solide 16
I.7.1.1 Électrolyse 16
I.7.1.2 Précipitation 16
I.7.1.3 Échange d'ion 17
I.7.1.4 Adsorption 17
I.7.2 Procédés de transfert membranaire 17
I.7.2.1 Osmose inverse 17

I.7.2.2 Électrodialyse 17
I.7.3 Procédés biologiques 17
I.7.3.1 Phénomène de biosorption 18
I.7.3.1.1 Biosorbants et leurs structures des parois 18
I.6 Conclusion 19

Chapitre II : Adsorption et matériaux adsorbants

II.1 Introduction 21
II.2 Adsorption statique mono-composants 21
II.2.1 Définition de l'adsorption 21
II.2.2 Types d'adsorption 22
II.2.2.1 Adsorption physique (La physisorption) 22
II.2.2.2 Adsorption chimique (La chimisorption) 22
II.2.3 Description du mécanisme d'adsorption 23
II.2.3.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions 24
II.2.3.2 Adsorption par liaison hydrogène 24
II.2.3.3 Adsorption par les forces de Van der Waals 24
II.2.3.4 Rétention hydrophobe 24
II.2.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 25
II.2.4.1 Structure de l'adsorbant 25
II.2.4.2 Nature de l'adsorbat 25
II.2.4.3 pH 25
II.2.4.4 Surface spécifique 26
II.2.4.5 Polarité 26
II.2.4.6 Température 26
II.2.4.7 Caractéristiques de la molécule 26
II.2.4.7.1 Taille des molécules adsorbées 26
II.2.4.7.2 Solubilité 26
II.2.4.7.3 pKa 27
II.2.4.7.4 Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée 27
II.2.4.8 Effet de la vitesse d'agitation 27
II.3 Types d'adsorbants 27
II.3.1 Charbons actifs 28

II.3.2 Adsorbants minéraux 28
II.3.2.1 L'argile 28
II.3.2.2 La zéolithe 28
II.3.2.3 L'alumine activée 28
II.3.2.4 Le gel de silice 29
II.3.3 Adsorbants à base de polymère 29
II.4 Applications 29
II.5 Isotherme d'adsorption 30
II.5.1 Classification des isothermes 33
II.5.1.1 Adsorption en mode statique 35
II.5.1.2 Adsorption en mode dynamique 35
II.5.1.3 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre 35
II.5.1.4 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre 36
II.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption 37
II.5.2.1 Isotherme de Langmuir 37
II.5.2.2 Isotherme de Freundlich 37
II.5.2.3 Isotherme de Temkin 38
II.5.2.4 Isotherme de Langmuir-Freundlich 38
II.5.2.5 Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller 39
II.5.2.6 Isothermes de Dubinin-Radushkevish 39
II.5.2.7 Isothermes de Toth 40
II.5.2.8 Isotherme d'Elovich 40
II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire 41
II.6.1 Modèle de Langmuir généralisé 41
II.7 Adsorption statique multi-composants 42
II.7.1 Modèles mono-constituant étendus en modèles multi-constituants 43
II.7.1.1 Modèles de Langmuir étendu 43
II.7.1.2 Modèles étendus pour toute isotherme 43
II.7.2 Modèles d'adsorption en multi-constituants 43
II.7.2.1 Modèle de Langmuir 44
II.8 Conclusion 44

Chapitre III : Modélisation par réseau de neurones et Régressions à vecteurs supports

III.1 Introduction 46

Contribution A : Modélisation par réseau de neurones

III.A.1 Généralités sur la méthode de RNA 48
III.A.1.1 Définition des réseaux de neurones 48
III.A.1.2 Principe du neurone artificiel 48
III.A.1.3 Architecture des réseaux de neurones 49
III.A.1.4 Les réseaux de neurones statiques (non bouclés) 50
III.A.1.5 Apprentissage des réseaux de neurones 50
III.A.1.6 Validation et Tests des réseaux de neurones 51
III.A.2 Méthodologie 51
III.A.2.1 Collection de la base de données 52
III.A.2.2 La sélection des entrées/sorties 56
III.A.2.3 Choix du type de RNA statique 57
III.A.2.4 Division de la base des données (Apprentissage, Test, Validation) 58
III.A.2.5 Normalisation et Dé-normalisation de la base de données 59
III.A.2.6 Choix et optimisation des paramètres de RNA 60
III.A.2.7 simulation du RNA 61
III.A.2.8 Interprétation des résultats 62

Contribution B : Modalisation par LS-SVR et SVR

III.B.1 Étude théorique sur SVR 73
III.B.1.1 Définition 73
III.B.1.2 Technique de SVM 73
III.B.1.3 SVR 74
III.B.1.4 SVR a Noyau 75
III.B.2.a Modélisation par LS-SVR 77
III.B.2.a.1 La sélection des entrées/sorties 77
III.B.2.a.2 Division de la base de données 78
III.B.2.a.3 Normalisation et Dé-normalisation de la base de données 80
III.B.2.a.4 Choix et optimisation des paramètres 81
III.B.2.a.5 Interprétation des résultats 82

III.B.2.b Modélisation par SVR 84
III.B.2.b.1 Division de la base de données 84
III.B.2.b.2 Choix et optimisation des paramètres 85
III.B.2.b.3 Interprétation des résultats pour SVR 85
Comparaison entre RNA, LS-SVR et SVR 88
III.2 Conclusion 89
Conclusion général 91
Références bibliographiques

LISTE DES 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).
MSE	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.

NOMENCLATURE 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	Temperature.
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 SVR.
a_i, β_i	Multiplicateur de Lagrange.
γ	Marge d'un modèle SVR.
Δ	Oprérateur désigant 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 FIGURE

Chapitre II : Adsorption et matériaux adsorbants

Figure II.1 Zone inter faciale gaz solide
Figure II.2 Schéma de l'adsorption physique
Figure II.3 Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide
Figure II.4 Isothermes d'adsorption
Figure II.5 Classes des isothermes d'après

Chapitre III : Modélisation par réseau de neurones et Régressions à vecteurs supports

Contribution A : Modélisation par réseau de neurones

Figure III.A.1 Neurone artificiel
Figure III.A.2 Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel.
Figure III.A.3 Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie
Figure III.A.4 Méthodologie de travail
Figure III.A.5 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange
Figure III.A.6 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}dans Chitosan du mélange
Figure III.A.7 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Danish peat du mélange
Figure III.A.8 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Heilongjiang peat du mélange
Figure III.A.9 Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2}dans la Tête de tournesol carbone du mélange
Figure III.A.10 Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2} dans la Tige de tournesol carbone du mélange
Figure III.A.11 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange
Figure III.A.12 Répartition apprentissage/test/validation
Figure III.A.13 Organigramme de conception d'un réseau de neurones
Figure III.A.14 Division finale de la base de données
Figure III.A.15 Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé.
Figure III.A.16 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 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
Figure III.A.17 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 III.A.18 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
Figure III.A.19 Coefficient de détermination R^2 de différentes quantités adsorbées
Figure III.A.20 Erreur MSE de différentes quantités adsorbées obtenus par le modèle
Figure III.A.21 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.22 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.23 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.24 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.25 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.26 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)
Figure III.A.27 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l)

Contribution B : Modélisation par LS-SVR et SVR

Figure III.B.1 Séparation souple par SVM
Figure III.B.2 points non linéairement séparables et leur projection vers un autre espace d'une dimension supérieur.
Figure III.B.3 Méthodologie de travail
Figure III.B.4 Répartition apprentissage/test
Figure III.B.5 Organigramme de conception du SVR
Figure III.B.6 Division finale de la base de données (LS-SVR)
Figure III.B.7 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale
Figure III.B.8 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

Figure III.B.9 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q3 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale
Figure III.B.10 Division finale de la base de données (SVR).
Figure III.B.11 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le SVR et celle expérimentale
Figure III.B.12 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le SVR et celle expérimentale
Figure III.B.13 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q3 calculée par le SVR et celle expérimentale
Figure III.B.14 Erreur MSE Moyenne de différentes quantités adsorbées obtenus par RNA/LS-SVR/SVR

LISTE DES TABLEUX

Chapitre I : Pollution par les métaux lourds et méthodes de traitement

Tableau I.1 Classification périodique des éléments.

Tableau I.2 Caractéristiques physico-chimiques du plomb

Tableau I.3 Propriétés chimiques du zinc

Tableau I.4 Propriétés chimiques du cuivre

Tableau I.5 Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt

Tableau I.6 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

Tableau I.7 Normes de rejet d'effluent en Algérie

Chapitre II : Adsorption et matériaux adsorbants

Tableau II.1 Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Tableau II.2 Représentations graphiques des isothermes des différents modèles

Chapitre III : Modélisation par réseau de neurones et Régressions à vecteurs supports

Contribution A : Modélisation par réseau de neurones

Tableau III.A.1 Sources de la base de données

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

Tableau III.A.3 Fonctions d'activation

Tableau III.A.4 Topologie du RNA optimisé pour l'adsorption multicomposant.

Tableau III.A.5 Résultats de différents types de l'erreur calculée

Tableau III.A.6 Poids et biais de la couche cachée

Tableau III.A.7 Poids et biais de la couche sortie

Contribution B: Modélisation par LS-SVR et SVR

Tableau III.B.1 Fonctions des noyaux RBF kernel.

Tableau III.B.2 Résultats de différents types de l'erreur calculée par LS-SVR

Tableau III.B.3 Résultats de différents types de l'erreur calculée par SVR

Tableau III.B.4 Comparaisons des résultats obtenu par LS-SVR, RNA et SVR

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 5g/cm3. 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 traité 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 meilleur 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), Support Vecteur Machines (SVM),Ces techniques sont sélectionnées pour être appliquées dans nos différentes expérimentations, ce choix est justifié par la simplicité de leur algorithme d'apprentissage .

Notre thème de Master est organisé en trois principaux chapitres en plus de l'introduction générale et la conclusion générale.

Le premier chapitre est consacré à une présentation générale da 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 deux contributions :

- Contribution 1 : Présente la modélisation d'adsorption multi-composants par réseau de neurone artificiel.
- Contribution 2 : Présente la modélisation d'adsorption multi-composants par machine à vecteur de support moindre carré (LS-SVR) puis machine a vecteur de support (SVR).

CHAPITRE I
POLLUTION PAR LES MÉTAUX LOURD
ET MÉTHODES DE TRAITEMENT

I.1 Introduction

A l'échelle mondiale, le traitement des eaux usées constitue le premier enjeu de santé publique, plus de 4000 enfants de mois de 5 ans meurent chaque jour de diarrhées liées à l'absence de traitement des eaux et au manque d'hygiène induit.

Les eaux résiduaires peuvent être chargées par de nombreux polluants et constituent des milieux parfois très complexes. L'analyse de ces eaux résiduaires permet d'identifier la ou les substances indésirables qu'on doit éliminer a priori lors d'un traitement d'épuration, parmi ces polluants en trouve les métaux lourd (Dekhil Soror et Zaibet, 2013).

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants En revanche, à concentration relativement élevée, ils présentent une toxicité plus ou moins forte (Mohan et Singh, 2002).

Les métaux sont des corps simples caractérisés par leur bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité et leur pouvoir de refléter la lumière sans la modifier (réflexion métallique) (Le Coarer, 2003).

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 (Reddad et al, 2002).

I.2 Définitions

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds. On appelle métaux lourds tout élément métallique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm^3. Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement. Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxique pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium.

D'autres comme le cuivre, le zinc et le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes. Il n'existe pas de définition internationalement reconnue, chaque discipline scientifique développant une approche propre. En chimie, les métaux lourds sont en général définis sur la base de propriétés spécifiques (poids moléculaire, capacité à former des cations polyvalents…) (Hafida, 2008).

En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des naturels présents à très faible concentration. En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus graisseux) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome(Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn) (Fergusson, 1980).

Tableau I.1 Classification périodique des éléments.

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	

I.3 Métaux lourds

I.3.1 Le 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) (Bodek et al. 1988).

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.3.1.1 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 (Kabata, Pendias, 1992)

Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences (Hewitt, Rashed, 1988).

I.3.1.2 Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.2).

Tableau I.2 Caractéristiques physico-chimiques du plomb (ICSC 0003, 1991).

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

I.3.1.3 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. Éliminé 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 de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH (Granero et al, 1996).

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 (Pichard et al, 2002).

I.3.1.4 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'avérée 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 (Pichard et al, 2002).

I.3.2 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 (Emsley, 1993).

I.3.2.1 Propriétés chimiques

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

Tableau I.3 Propriétés chimiques du zinc (Emsley, 1993).

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

I.3.3 Le Cuivre

Élément 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 se patine lentement en présence de carbonate. Il est présent dans la nature sous forme de minerais 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 (Al-Zuhair et al, 2010).

I.3.3.1 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 (Al-Zuhair et al, 2010).

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) (Rodier et al, 1996 ; Djeribi, 2005).

I.3.3.2 Propriétés chimiques

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

Tableau I.4 Propriétés chimiques du cuivre (Dufresnes et al, 1999).

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

I.3.4 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 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche (Sedira, 2013).

I.3.4.1 propriétés chimiques

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

Tableau I.5 Caractéristiques physico-chimiques du Cobalt (Sedira, 2013).

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

I.4 Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les principales industries polluantes sont la chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement de surfaces, la fabrication d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.6), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation des pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de la céramique, les explosifs, l'imprimerie, la circulation routière génère des pollutions au plomb et zinc. L'élimination de ces pollutions passe par plusieurs types de processus dont les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation mais la diversité des polluants complexifie les méthodes de traitement.

En règle générale, on retiendra que pour éliminer les métaux, il est nécessaire de les rendre solubles. Ceux ci sont présents dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils sont présents dans les roches. Ces réserves naturelles ne constituent pas en elles-mêmes de danger à proprement parler. 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 participent à leurs diffusion dans l'environnement (ARRIS, 2008).

Tableau I.6 Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Brignon et al, 2005).

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, Cu, Fe
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, Sn, 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-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 (Chapman, 1996).

Le tableau (I.7) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I.7 Normes de rejet d'effluent en Algérie (Chapman, 1996).

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

I-6 Impact environnemental et toxicité des métaux lourds

Parmi les éléments chimiques minéraux, les métaux occupent une place prépondérante dans notre monde moderne car ils interviennent dans la plupart des secteurs d'activité. Par ailleurs, ils sont, pour beaucoup d'entre eux, indispensables au monde vivant (fer, zinc…) parfois en très faible quantité (oligo-éléments essentiels). Certains de ces oligo-éléments (chrome, nickel, manganèse…) indispensables à petite dose, deviennent toxiques à forte concentration. Enfin, il y a des métaux comme le mercure, le plomb et le cadmium qui sont uniquement toxiques pour les organismes vivants (Picot, 2002).

Le cadmium (Cd), le plomb (Pb) et le mercure (Hg) sous sa forme organique (methylmercure, MeHg), sont les polluants particulièrement visés, à cause de leur large distribution et leurs implications profondes dans la santé humaine (Clarkson et Magos, 2006 ; Saiful Islam et al, 2007 ; Mergler et al, 2007).

L'intoxication au cadmium, chez la femme enceinte, a été liée à la diminution, de la durée de la grossesse, du poids du nouveau-né et récemment, au disfonctionnement du système endocrinien et/ou immunitaire chez l'enfant (Schoeters et al, 2006).

L'exposition au plomb, a été maintes fois, liée à un retard dans le développement neurocomportemental (Lidsky et Schneider, 2003), tout comme le MeHg, qui nuit au

neurodeveloppement et implique des effets allant à la mort du fœtus au retard du développement cognitif (Castoldi et al, 2003).

Les métaux peuvent être absorbés sous la forme inorganique ou sous la forme organique. Pour certains éléments, comme l'arsenic et le cuivre, la forme inorganique est la plus toxique. Pour d'autres, comme Hg, Sn et Pb, les formes organiques sont les plus toxiques. La quantité de métaux absorbée par un homme influe directement sur sa santé. Elle peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire). Les métaux lourds s'accumulent dans les organismes vivants et perturbent les équilibres et mécanismes biologiques, provoquant des effets toxiques. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires….etc. (Malika, 2017).

Concernant le milieu ambiant aquatique, à de faibles concentrations, beaucoup de métaux lourds, dont Hg, Cd, Pb, As et Cu inhibent la photosynthèse et la croissance du phytoplancton. Les effets observés à des niveaux trophiques supérieurs se manifestent notamment par un retard du développement des embryons, des malformations et une moins bonne croissance des adultes chez les poissons, les mollusques et les crustacés. En outre, tout au long de la chaîne alimentaire, certains se concentrent dans les organismes vivants. Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. Cette " bioaccumulation " explique leur très forte toxicité (Tarras-Wahlberg, et al 2001).

I-6.1 Effet sur la santé

Les métaux lourds s'accumulent dans l'organisme et provoquent des effets toxiques à court et/ou à long terme. Ils peuvent affecter le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, ou autres (Sedira, 2013).

Les effets des métaux lourds sur le système nerveux central et leurs symptômes sont :

- Nervosité.
- Inquiétude.
- instabilité émotionnelle.
- perte de confiance.
- timidité (symptôme principal chez les adolescents).
- Indécision.
- perte de la mémoire immédiate.

- **Mercure (Hg) :**

– Ulcères buccaux, trémulations, retards de croissance, distension abdominale, rougeur des lèvres, de l'extrémité des doigts, salivation excessive, selles décolorées, liquides, non formées, désintérêt, manque de contact oculaire (Anju Usman, 2006)

- **Plomb (Pb) :**

– Allergies, déficit d'attention, constipation, mauvaise coordination, délinquance, dyslexie, maux de tête, hyperactivité, hypothyroïdie, insomnie, irritabilité, humeur instable, faiblesse musculaire, dyspraxie, faible tonus musculaire, anomalies de la perception visuelle et auditive, pica

- **Aluminum (Al):**

Anémie, manque d'appétit, comportements atypiques, constipation, bouche et peau sèches, fatigue, hyperactivité, pertes de mémoire, torpeur, faiblesse des muscles supérieurs.

- **Zinc (Zn) :**

– des carences peuvent perturber le système immunitaire, le langage, l'attention, la concentration.

- **Magnésium (Mg)**

– diminuer l'aluminium ; antagonist du calcium

- **Calcium (Ca)**

– excès : hyperexcitabilité

– carences : mauvaise minéralisation des os, raideurs musculaires

– diminuendo le plomb et l'aluminium

- **Molybdène (Mb)**

– diminue le tungstène et le cuivre

- **Cuivre (Cu)**

– excès : comportements erratiques, hyperactivité, manque de concentration, prolifération de levures

– diminue le zinc et le molybdène.

I.7 Techniques d'élimination des métaux lourds

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement des effluents contenants des ions métalliques. Compte tenu que le choix d'une Technique de Dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire

ressortir leurs avantages et leurs inconvénients. Nous pouvons distinguer trois grands types de procédés de traitement : les procédés de Transfert liquide-solide, les procédés de transfert membranaire et les procédés biologiques (Diard, 1996).

I.7.1 Procédés de transfert liquide-solide

Ils consistent à transformer les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (précipitation, électrolyse) ou à les retenir sur une matrice solide (échange d'ion, adsorption) (Diard, 1996).

I.7.1.1 Électrolyse

C'est un procédé électrochimique qui permet de déposer le métal sur une cathode par réduction. Elle est appliquée à des effluents à fortes teneurs en métaux (gramme/litre). L'inconvénient de ce procédé est la présence des réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent se produire et crée des surtensions au niveau des électrodes (Diard, 1996).

I.7.1.2 Précipitation

On entend par précipitation chimique la formation, par action de réactifs appropriés, de composés insolubles des éléments indésirables contenus dans une solution, en application des lois de Berthollet ou de celles de l'oxydoréduction (R. Leviel, 1989).

Dans le traitement des eaux usées la précipitation est utilisée pour l'élimination des phosphates et des métaux lourds. Ces derniers sont précipités généralement sous forme d'hydroxydes par addition de soude ou de chaux jusqu'au pH de solubilité minimum (Eckenfelder, 1982).

En pratique il faut tenir compte d'autres facteurs tels que :

- Le coût du réactif où sur ce plan les carbonates et les hydroxydes ne peuvent pas être concurrencés.
- La toxicité du réactif dont un excès se retrouvera inévitablement dans les eaux et où dans ces cas les sulfures sont défavorisés.
- La séparation du précipité qui est généralement médiocre pour tous les procédés, et ne peut s'effectuer qu'à l'aide de poly électrolytes.
- Le pH intervient dans la plus part de ces réactions de précipitation de sorte que le minimum de solubilité n'est pas atteint au même pH pour tous les métaux, ce qui complique l'épuration des eaux contenant plusieurs métaux (Wante, 1995).

I.7.1.3 Échange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente. Outre le recyclage de l'eau, le procédé d'échange d'ions permet de concentrer les métaux lourds de solutions dilués en une solution métallique concentrée plus apte à un recyclage que le sont les boues. La mise en place du procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau permet donc de réduire significativement la consommation en eau et le volume d'eau usée rejeté. Les échangeurs d'ions utilisés pour la déminéralisation des eaux de rinçage des ateliers de galvanoplastie sont les types et dans l'ordre suivant :

- échangeur cationique fortement acide à base de résine polystyrénique
- échangeur anionique faiblement à moyennement basique à base de résine polystyrénique et de préférence de structure macroporeuse (Oehme, 1971).

I.7.1.4 Adsorption

Celle-ci est réalisée sur des matériaux naturels aussi bien synthétiques, dont les plus souvent utilisés sont les charbons actifs et les zéolithes. Cependant, ce traitement pose le problème de sa régénération ainsi que son prix élevé (Sedira, 2013).

I.7.2 Procédés de transfert membranaire

I.7.2.1 Osmose inverse

Le principe consiste en un transfert de solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée au travers d'une paroi microporeuse sous l'action d'un gradient de pression, C'est un procédé qui permet de purifier l'eau pour la production d'eau potable, d'eau pure pour chaudières et pour les industries agro-alimentaires (Azzoug, 1995).

I.7.2.2 Électrodialyse

Ce procédé permet le transfert des ions métalliques, sous l'effet d'un courant électrique (Gradient de champ électrique), d'une solution à travers une membrane de dialyse (Eckenfelder, 1982).

L'électrodialyse est utilisée pour la récupération du cuivre, du nickel et de l'argent dans les bains de traitement de surface (Azzoug, 1995).

I.7.3 Procédés biologiques

Ces procédés exploitent certains mécanismes de résistance développés par les microorganismes (bactéries, algues, champions et levures), qui sont capables de fixer et

accumuler les métaux .Ces micro-organismes appelés aussi biomasse, qui sont d'origine forestière, agricole, aquatique, déchets urbains et industriels, sont les plus sérieux pour le développement de bioprocédés d'épuration, dans de nombreux pays, Parmi ceci, le processus de la biosorption, corresponds à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption (Goudeau, 1985).

I.7.3.1 Phénomène de biosorption

Le terme général « Biosorption » a été utilisé pour décrire la propriété des matériaux d'origine naturelle, morts ou vivants, à retenir des ions métalliques lourds ainsi que des éléments radioactifs. La Biosorption fait partie des procédés biologiques qui mettent en jeu l'affinité des micro-organismes (bactéries, algues, champignons et levures) appelés aussi biomasses ou biosorbants pour les ions métalliques pour une épuration efficace des effluents Industriels, à un cout économiquement acceptable (Kadirvelu et al, 2008).

I.7.3.1.1. Biosorbants et leurs structures des parois

- ***Les bactéries***

Les biomasses bactériennes sont générées en quantités relativement importantes comme sous produits de l'industrie agro-alimentaire. Les bactéries sont classées en deux grandes catégories en fonction de leur comportement lors d'un protocole de coloration, dite coloration de Gram. On distingue ainsi les bactéries Gram+ et Gram-. Le résultat (+ ou -) de la coloration dépend de la nature et de l'agencement de polymère. Les bactéries ont un rapport surface/volume élevé, ce qui une caractéristique qui tend à augmenter leur capacité d'adsorption (Mullen et al, 1989).

- ***Les algues***

Leur paroi est composée de fibres, emprisonnées dans une matrice amorphe. Les fibres sont Constituées d'un polymère du glucose : la cellulose, la matrice est de composition variable Suivant les espèces : acide alginique, galactose. Les principaux composants de cette structure sont riches en groupements carboxyle, hydroxyle, amine, phosphate et thiol (Brady et al, 1994).

- ***Les champignons***

L'architecture de la paroi est complexe car elle est composée de plusieurs couches mettant en jeu différents constituants tels que la chitine (polymère de N-acétyle glucosamine), chitosane forme déacétylée de chitine, d'autre glucides et de protéines permettant la rétention des cations métallique (Brierley, 1991).

La richesse de ces composants en groupements fonctionnels (fonction carboxyle, amines) est l'un des atouts majeurs des champignons dans le domaine de la biosorption des métaux (Guibal, Roulph, 1990).

Parmi les champignons, on peut citer Rhizopus arrhizus qui contient 18% de protéines, 24% d'hexosamines (chitine et chitosane), 19% d'acide uronique, 13 % de sucre nature et 9% de phosphate (Fourest, 1993).

I.6.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 a été cité dans ce chapitre Procédés de transfert liquide-solide, Procédés de transfert membranaire, Procédés biologiques…. etc.

CHAPITRE II
ADSORPTION ET MATÉRIAUX ADSORBANTS

II.1 Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption (Hemati, 2009).

II.2 Adsorption statique mono-composants

II.2.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption (Hafida, 2008), la (figure I.1) représente la zone inter faciale entre gaz solide.

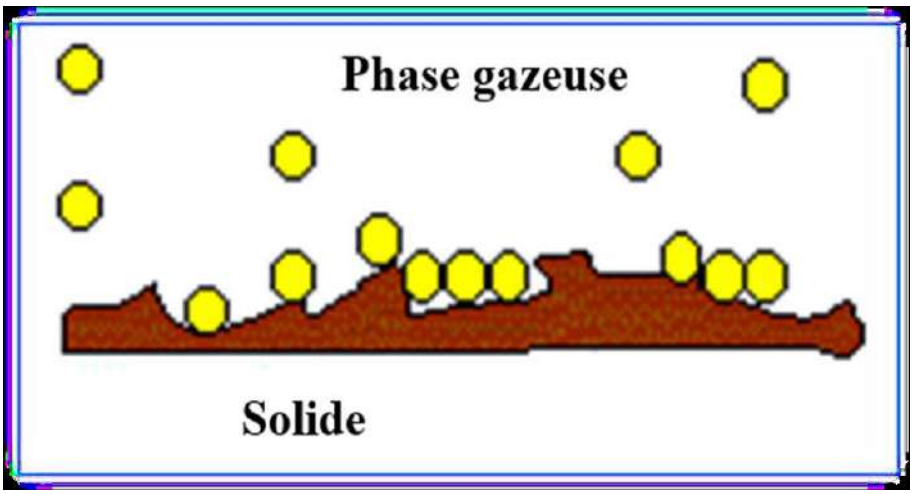


Figure II.1 Zone inter faciale gaz solide (Nabil, 2007).

II.2.2 Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation des molécules adsorbat sur la surface d'un solide adsorbant), pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Il existe deux types de processus d'adsorption.

II.2.2.1 Adsorption physique (La physisorption)

Est une adsorption de type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Van der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

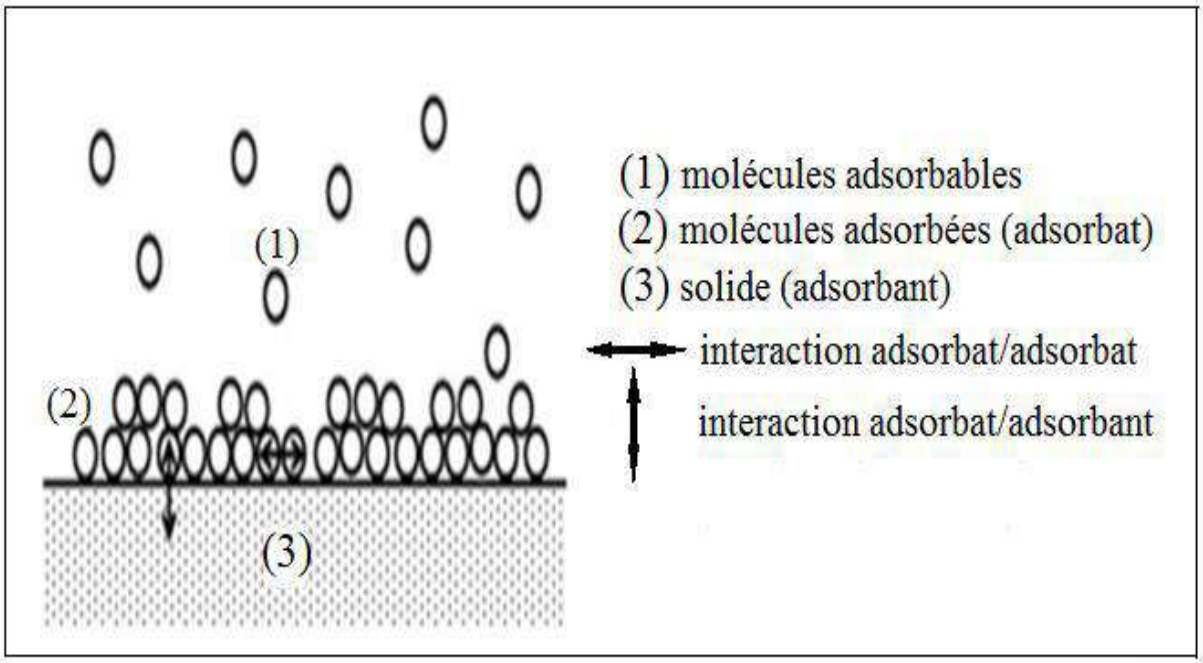


Figure II.2 Schéma de l'adsorption physique (Sedira, 2013).

II.2.2.2 Adsorption chimique (La chimisorption)

Est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible.

Tableau II.1 Distinction entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. (Chitour, 2004).

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Température du processus	Relativement basse	Plus élevé
Chaleur d'adsorption	5 Kcal/mol environ	10 Kcal/mol environ
Type de liaison	Physique Van Der Waals	chimique
Cinétique	Rapide, Réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Processus non spécifique	Processus très spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couche formées	Mono ou multicouche	Uniquement monocouche

II.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

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

- Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécule de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de la matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.
- Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent dans les pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.
- Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules à la surface des pores. Le mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide est donné par la figure II. 3.

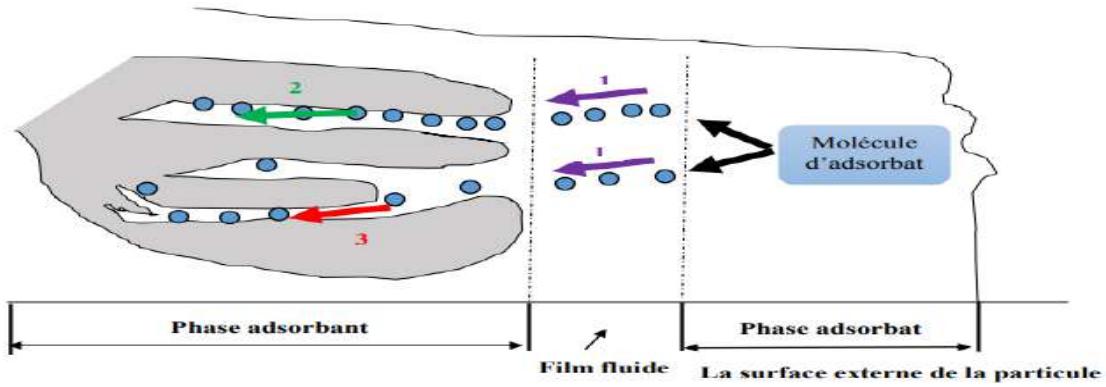


Figure II.3 Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain solide.
1- diffusion externe ; **2-** diffusion interne (dans les pores) ; **3-** migration en surface 2

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 (Bouziane, 2007).

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

II.2.3.1 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 (Bouziane, 2007).

II.2.3.2 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 (Bouziane, 2007).

II.2.3.3 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 (Bouziane, 2007).

II.2.3.4 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 (Bouziane, 2007).

II.2.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

II.2.4.1 Structure de l'adsorbant

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

II.2.4.2 Nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :(Hafida, 2008)

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

II.2.4.3 pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre (Nadia, 2014).

II.2.4.4 Surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible (Farida, 2007).

II.2.4.5 Polarité

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

II.2.4.6 Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique (Sedira, 2013). La chimisorption par contre est endothermique (absorbe de la chaleur) (Farida, 2007).

II.2.4.7 Caractéristiques de la molécule

II.2.4.7.1 Taille des molécules adsorbées

La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat.

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Bouziane, 2007).

II.2.4.7.2 Solubilité

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique (Bouziane, 2007).

II.2.4.7.3 pKa

Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié (Bouziane, 2007).

II.2.4.7.4 Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée

L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction).La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption (Bouziane, 2007).

II.2.4.8 Effet de la vitesse d'agitation

La qualité de la dispersion du solide dans l'adsorption sur un réacteur discontinu est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influence la distribution de la solution aqueuse et peut également agir sur la formation d'un film externe de séparation (Taty-Costodes et al, 2003).

II.3 Types d'adsorbants

L'adsorption est un phénomène de surface d'ou l'intérêt de connaissance des Propriétés physiques des matériaux adsorbants tel que, la porosité, la surface spécifique, la densité apparente et réelle.

II.3.1 Charbons actifs

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse.

Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, comme l'acide phosphorique ou le chlorure de zinc ce sont des adsorbants hydrophobes dont la surface spécifique se situe entre 500 et 1500 m^2/g. Leur porosité, leur vaste domaine d'application et leur coût font des charbons actifs les adsorbants les plus répandus (Halsey, 1952).

II.3.2 Adsorbants minéraux

Les adsorbants minéraux peuvent exister a l'état naturel ou synthétises.

II.3.2.1 L'argile

Les argiles sont des aluminosilicates. Ce sont des produits naturels, qui sont activées pour avoir de meilleures propriétés adsorbants.

II.3.2.2 La zéolithe

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. Ils ont une structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbants. Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas 900 m^2/g mais, ils présentent une bonne sélectivité (Fiani, 2000).

II.3.2.3 L'alumine activée

Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène. Les alumines activées sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles. Ils ont une surface spécifique de 300 m^2/g (Barrer, 1978).

II.3.2.4 Le gel de silice

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène.

Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique. Leur surface spécifique peut être de 300 à 800 m^2/g (ACS Monographe, 1986).

II.3.3 Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinylbenzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinylbenzène, ce qui confère une porosité interchaîne à la structure. Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif. Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif 2000 m^2/g (Moreno-castilla, 2004).

II.4 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir: (Sedira, 2013)

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
- La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite : (Koller, 2005)

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.

- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- 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.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie gazeuse.

II.5 Isotherme d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant qe ou X/m et la concentration de soluté en solution Ce.

On obtient une telle courbe a partir des résultats d'essais de laboratoire effectues a une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, âpres un temps de contact donne, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution (Desjardins, 1990).

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e).v}{m} = \frac{X}{m}$$

Avec

C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)
C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)
q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)
X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); X = (C0 - Ce).V
m : masse d'adsorbant (g)
V : volume de la solution (L)

BRUNAUER a classe les isothermes d'adsorption en cinq types généraux (Hemati, 2009).

➢ **Type 1**

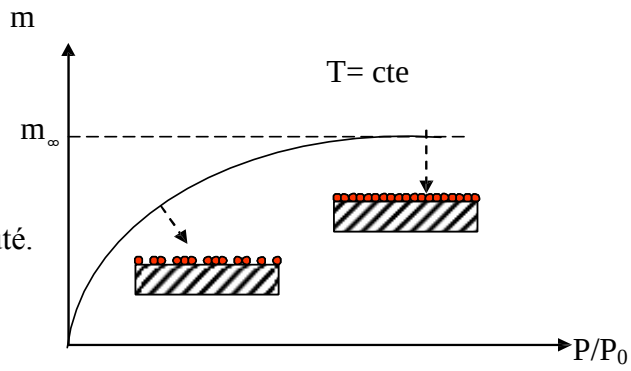
C'est le type de LANGMUIR. La forme est hyperbolique et la courbe m = f (p/po) approche asymptotiquement une valeur limite constante. Ce type d'isotherme se rencontre lorsque le solide adsorbe une seule couche d'adsorbat et en adsorption chimique.

Remarque :

P : représente la pression partielle.

P_0 : La tension de vapeur du soluté.

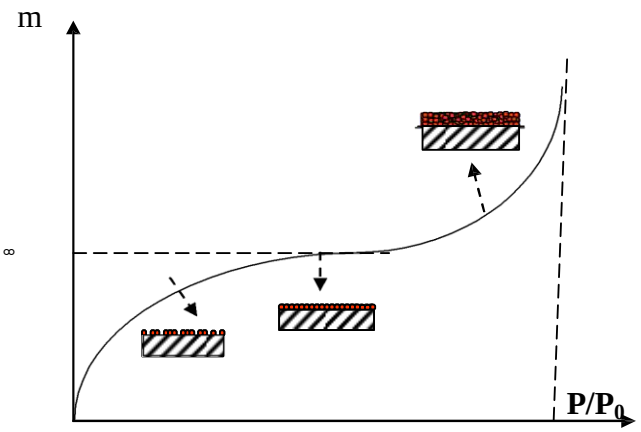
P/P_0 : L'activité ou saturation relative du soluté.



Isotherme : type 01

➢ **Type 2**

C'est le type appelé sigmoïde. La courbe m = f (P/Po) admet une asymptote pour P/Po=1, C'est le type le plus fréquent et selon BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T.), la première partie de la courbe correspond a une adsorption mono moléculaire, ensuite il se forme une couche multimoléculaire d'épaisseur indéfini.



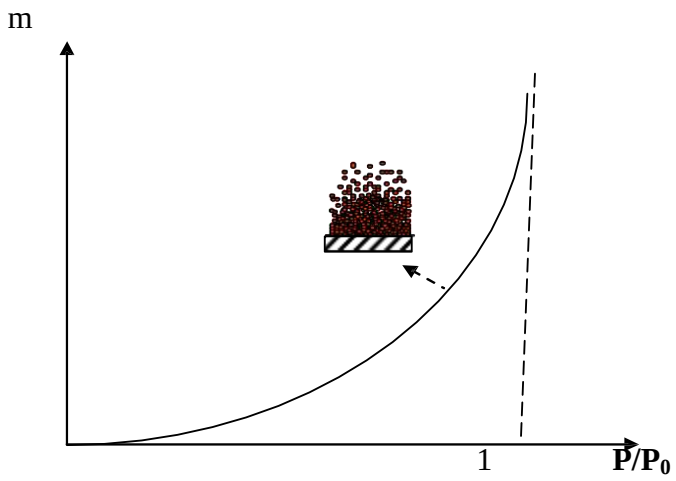
Isotherme: type 02

➢ **Type 3**

La concavité des courbes de ce type est tournée vers l'axe des ordonnées (masse). La quantité de gaz adsorbée croît sans limite jusqu'à ce que P/P_O tende vers 1.Une couche multimoléculaire infinie peut se former à la surface de l'adsorbant.

La chaleur d'adsorption correspondant à ce type d'isotherme est inférieure à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat.

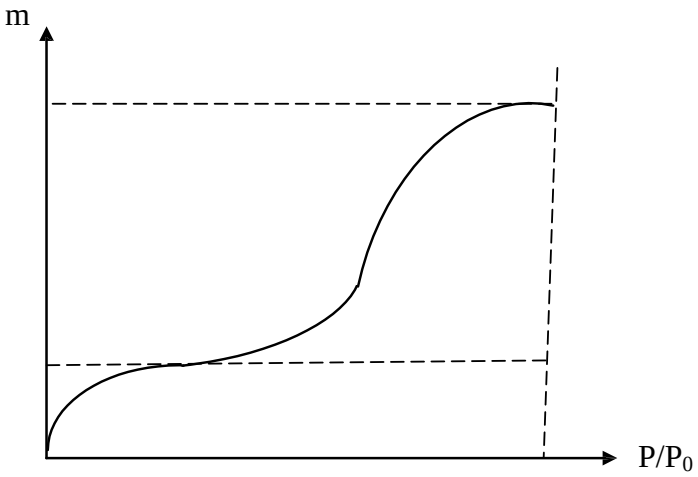
Isotherme : type 03



- **Type 4**

Les isothermes de ce type sont semblables a celles de type 2 mais la quantité adsorbée de gaz atteint une valeur finie pour P/Po = 1. Dans ce cas, il y a un phénomène de condensation capillaire, le maximum obtenu pour la quantité adsorbée correspond au remplissage complet de toutes les capillarites.

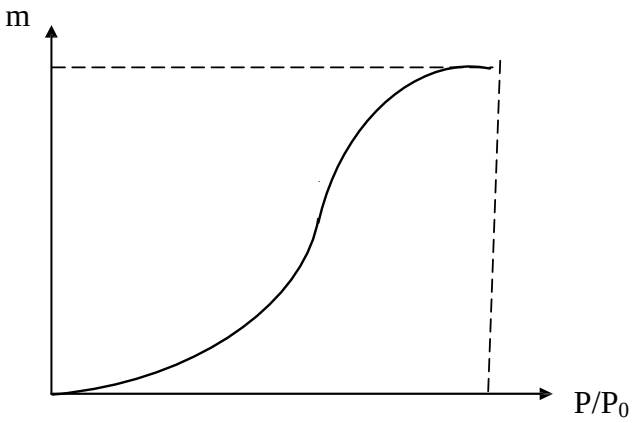
Isotherme : type 4



- **Type 5**

Les isothermes de ce type ressemblent à celles du type 3 pour les valeurs les plus faibles de P/Po. Pour des valeurs plus élèves de la saturation relative, il y a une ressemblance avec les isothermes du type 4. Il y a condensation capillaire et adsorption en couche d'épaisseur finie.

Isotherme : type 5



II.5.1 Classification des isothermes

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbât sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes dans la phase liquide. 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 liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouches, interactions entre molécules adsorbées ou non et de nombreux modèles on tété développés afin de les représenter (Hamsas, 2008).

Des Auteurs (1974) ont proposé les modèles d'adsorption dans lesquels quatre types particuliers sont utilisés. Ils correspondent aux formes principales d'isothermes généralement observées qui sont représentées dans la figure.

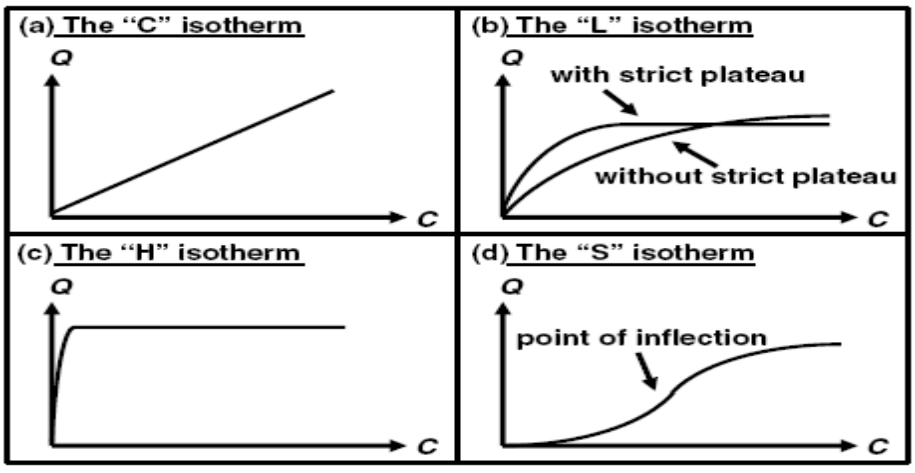


Figure II.4 Isothermes d'adsorption (Limousin et al, 2007).

Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes (Argun et al, 2007) :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de paliers sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou poly-moléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

Isotherme de type C

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution «K_d». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant (Kaikake et al, 2007).

Isotherme de type L

L'isotherme de type L « Langmuir » indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles, le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée. Diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant (Kaikake et al, 2007).

Isotherme de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L, où la pente initiale est très élevée. Ce cas spécial est différent des autres cas parce que le soluté montre parfois une affinité élevée vis-à-vis de l'adsorbant.

Isotherme de type S

La courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dés qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement (Kaikake et al, 2007).

Un processus d'adsorption peut être décrit à laide d'une isotherme d'adsorption, une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité du polluant adsorbée en solution par unité de masse d'adsorbant (Desjardins et al, 1997).

Plusieurs auteurs ont proposés des modèles théoriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e). Il s'agit des relations non-cinétiques : $q_e = f(C_e)$, qui sont nommées isothermes L'allure générale de ces isothermes qui peuvent être obtenues dans les phénomènes d'adsorption est représentée dans la figure (II.5) selon la classification de (Giles et al 1960).

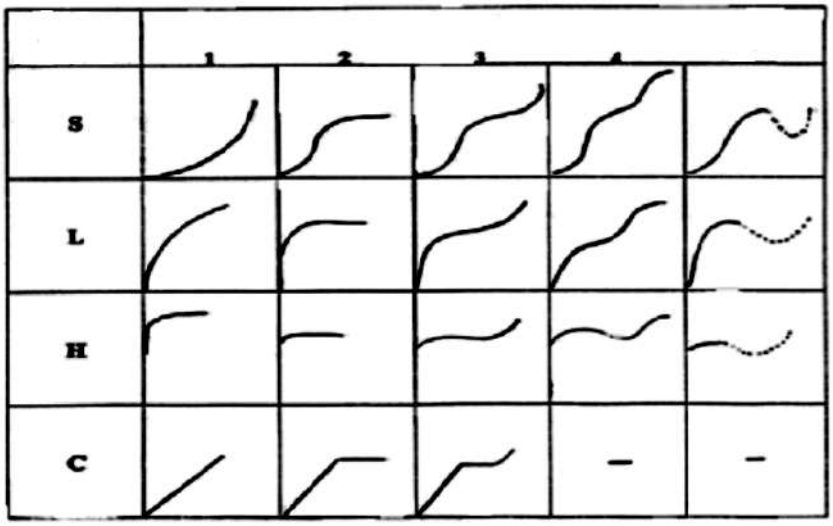


Figure II.5 Classes des isothermes d'après (Giles et al, 1960)

II.5.1.1 Adsorption en mode statique

L'efficacité d'un traitement par adsorption peut être approchée par des essais en mode statique. Ce sont des essais discontinus, se déroulent dans un réacteur parfaitement agité, où le liquide est mis en contact avec le solide. Ces essais permettent de juger l'efficacité des différents adsorbants et mettre en évidence l'influence des principaux paramètres physicochimique sur ce phénomène d'adsorption (Hafida, 2008).

II.5.1.2 Adsorption en mode dynamique

L'adsorption dynamique implique que la vitesse d'adsorption joue un rôle prépondérant dans l'établissement de l'équilibre d'adsorption, elle n'est d'aucune influence pratique sur l'adsorption statique (Kalbermatten, 1953).

II.5.1.3 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à un instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité adsorbée à cet instant q_t et que l'adsorption est réversible (Abouarnadasse, 2014).

La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est déduite à partir du modèle établi par Lagergren (Ho, 2004).

La loi de vitesse s'écrit :(Abouarnadasse, 2014)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_{eq} - q_t) \quad \text{(II.1)}$$

Avec

$\mathbf{q_{eq}}$: Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).
t : Le temps de contact (min).
$\mathbf{k_1}$: Constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1}).
L'intégration de l'équation (II.1) donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}.t \quad \text{(II.2)}$$

II.5.1.4 Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

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 .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 (Abouarnadasse, 2014).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_{eq} - q_t)^2 \quad \text{(II.3)}$$

L'intégration de la solution (II.3) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2.q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}}.t \quad \text{(II.4)}$$

Avec

$\mathbf{k_2}$: Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g/mol.min).
$\mathbf{q_{eq}}$: Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

La quantité d'adsorption à l'équilibre (q_{eq}) et la constante du pseudo second ordre k_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de t/q_t en fonction de t.

II.5.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude d'équilibre sur l'adsorption a fourni des informations sur la capacité des Adsorbants. Une isotherme d'adsorption est caractérisée par des valeurs constantes qui expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant et peuvent également être utilisées pour comparer les capacités d'adsorption de l'adsorbant pour différents polluants (Cherifi et al., 2009).

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci -dessous les principales lois utilisées (Naidja, 2010).

II.5.2.1 Isotherme de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de la surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Son importance dans la théorie de l'adsorption est comparable à celle de la loi des gaz parfaits pour le cas des gaz. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir, du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. Et cela a conduit à la déduction d'autres types de modèle d'adsorption (Langmuir, 1918).

L'équation de l'isotherme de Langmuir est donnée par la relation (II.5).

$$q_e = q_{max} \cdot \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \qquad \text{(II.5)}$$

Avec

$\mathbf{K_L}$ (L.mg^{-1}) : constante de Langmuir.
$\mathbf{q_e}$ (mg. g^{-1}) : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.
$\mathbf{q_{max}}$ (mg. g^{-1}) : capacité maximale d'adsorption.
$\mathbf{C_e}$ (mg. L^{-1}) : concentration de l'adsorbât à l'équilibre.

Ce modèle peut présenter cinq types d'isothermes relatives aux divers modes de fixation du soluté sur le solide (Weber et al, 1989).

II.5.2.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des

énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations élevées dans l'eau et les eaux de rejet (H. M. Freundlich et al, 1906).

L'isotherme d'adsorption de Freundlich repose sur l'équation empirique (II.6).

$$q_e = K_F . C_e^{1/n} \quad \text{(II.6)}$$

K_F (L. g^{-1}) et n sont des constantes associées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'affinité de l'adsorbât vis-à-vis de l'adsorbant qu'il faut évaluer pour chaque température par le tracé du graphe $Lnq_e = f(LnC_e)$.

L'équation de Freundlich (II.7) sous sa forme logarithmique est plus utile.

$$Lnq_e = LnK_F + \left(\frac{1}{n}\right) . LnC_e \quad \text{(II.7)}$$

II.5.2.3 Isotherme de Temkin

La dérivation de l'équation d'isotherme de Temkin (équation II.8) suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, comme appliqué dans l'équation de Freundlich (Temkin et al, 1940).

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) . Ln(A_T . C_e) = BLnA + BLnC_e \quad \text{(II.8)}$$

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.5.2.4 Isotherme de Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich (équation II.8) est basée sur les isothermes de Langmuir et Freundlich. Elle décrit bien les surfaces hétérogènes (Fujiwara et al, 2007)

$$q_e = \frac{q_{max}(KL.C_e).n}{[1+KL.C_e]} \quad \text{(II.9)}$$

Avec

C_e (mg. L^{-1}) : concentration à l'équilibre.
q_e (mg.g^{-1}) : capacité d'adsorption à l'équilibre.
q_{max} (mg.g^{-1}) : capacité maximale d'adsorption.
K : constante de Langmuir.
n : constante déduite du modèle de Freundlich.

II.5.2.5 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 (Chitour, 1981).

L'isotherme de BET est représentée par l'équation (II.9)

$$\frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{q_e}(\mathbf{C_0}-\mathbf{C_e})} = \left[\frac{\mathbf{1}}{(\mathbf{q_{max}}.\mathbf{K})}\right] + \left[\frac{\mathrm{K}-1}{(\mathrm{q_{max}}.\mathrm{K}).[\frac{\mathrm{C_e}}{\mathrm{C_0}}]}\right] \qquad \text{(II.10)}$$

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.5.2.6 Isothermes de Dubinin-Radushkevish

Cette isotherme suppose une surface hétérogène et est exprimée comme suit : (Gherbi, 2008).

$$q_e = q_m . e^{-K'.\varepsilon^2} \qquad \text{(II.11)}$$

Avec

ε : Le potentiel de Polanyi $\varepsilon = (R.T).\ln(1 + 1/C_e)$.
$\mathbf{q_e}$: La quantité d'ions métallique adsorbés par poids spécifique (mg/g).
$\mathbf{q_m}$: La capacité d'adsorption (mg/g).
$\mathbf{C_e}$: 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 :

$$\log(q_e) = \log(q_m) . -K'.\varepsilon^2 \qquad \text{(II.12)}$$

II.5.2.7 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. (Gherbi, 2008) 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 :

$$q_e = \frac{Ce.qmT}{(\frac{1}{KT} + C_e.mT)^{1/mT}} \quad \text{(II.13)}$$

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.5.2.8 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 (Gherbi, 2008). Il est décrit par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_e C_e . \exp^{\frac{q_e}{q_m}} \quad \text{(II.14)}$$

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 qe.

La modélisation des différentes isothermes est donnée sous forme linéaire (Tableau (II.2)).Cette modélisation permet la détermination des constantes des différents modèles

Tableau .II.2: Représentations graphiques des isothermes des différents modèles (Abbas, 2014).

Modèle	Équation de l'isotherme		Graphe
Langmuir (Fujiwara et al, 2007)	$q_e = q_{max} \cdot \frac{(KLC_e)}{(1 + KL\,C_e)}$	Type I	$\frac{1}{q_e} = f(\frac{1}{C_e})$
		Type II	$\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$
		Type III	$q_e = f(\frac{q_e}{C_e})$
		Type IV	$\frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$
		Type V	$\frac{1}{C_e} = f(\frac{1}{q_e})$
Freundlich (Freundlich, 1906)	$q_e = KF.\,C_e^{\,1/n}$		$Lnq_e = f(LnC_e)$
Temkin (Temkin Et Pyzhev, 1940)	$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right).\,Ln(AT.\,C_e)$		$q_e = f(LnC_e)$
Dubinin-R (Eargun et al, 2007)	$q_e = q_{max}\,.\exp(-K\varepsilon^2)$		$Lnq_e = f(\varepsilon^2)$
Elovich (Karnitz et al, 2007)	$\frac{q_e}{q_{max}} = K_E.\,C_e \exp(-\frac{q_e}{q_{max}})$		$Ln\frac{q_e}{q_{max}} = f(q_e)$
B.E.T (Echitour, 1981).	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \left[\frac{1}{(q_{max}.K)}\right] + \frac{K-1}{(q_{max}.K).[\frac{C_e}{C_0}]}$		$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = f(\frac{C_e}{C_0})$

II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption du mélange binaire

De nombreux modèles sont proposés pour représenter l'adsorption multi-constituante à l'équilibre, notamment les modèles de Langmuir généralisé, de Langmuir généralisé modifié et le modèle théorique de la solution adsorbée idéale (I.A.S.T). Chacun de ces modèles a été établi à partir d'hypothèses effectuées sur les mécanismes d'adsorption. Ainsi, compte tenu de la forme des isothermes obtenues en mono constituant et en mélange binaire (Chouchane et al, 2015).

II.6.1 Modèle de Langmuir généralisé

Le modèle de Langmuir généralisé repose sur les mêmes hypothèses que le modèle de Langmuir à un seul constituant : une molécule par site, surface homogène, pas d'interactions latérales. Au cours d'une adsorption multi-constituants, ce modèle simple permet de représenter les isothermes de chaque espèce à partir des coefficients de Langmuir calculés pour des produits purs. Le modèle de Langmuir généralisé est représenté sous la forme suivante :

$$q_{e,i} = \frac{q_{max,i}.b_i.c_{e,i}}{1+\sum_j.b_j.c_{e,j}} \quad (II.15)$$

Avec

$\mathbf{q_{max,i}}$: quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g).
$\mathbf{b_i}$: constante de Langmuir de l'espèce i en produit pur (l/mg).
$\mathbf{q_{ei}}$: quantité de l'espèce i adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).
$\mathbf{C_{ei}}$: quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).

Pour des mélanges binaires, différents auteurs ont repris l'équation de Langmuir généralisée sous la forme suivante : (Chouchane et al., 2015)

$$q_{e,A} = q_{max,A}\frac{b_A.C_{e,A}}{1+b_A.C_{e,A}+b_B.C_{e,B}} \quad (II.16)$$

$$q_{e,B} = q_{max,B}\frac{b_B.C_{e,B}}{1+b_A.C_{e,A}+b_B.C_{e,B}} \quad (II.17)$$

Avec

$\mathbf{q_{max,A}}$: Quantité d'adsorption maximale pour l'espèce A en produit pur (mg/g).
$\mathbf{b_A}$: Constante de Langmuir de l'espèce A en produit pur (l/mg).
$\mathbf{q_{eA}}$: Quantité de l'espèce A adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).
$\mathbf{C_{eA}}$: Quantité de l'espèce i en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).
$\mathbf{q_{max,B}}$: Quantité d'adsorption maximale pour l'espèce i en produit pur (mg/g).
$\mathbf{b_B}$: Constante de Langmuir de l'espèce B en produit pur (l/mg).
$\mathbf{q_{eB}}$: Quantité de l'espèce B adsorbée à l'équilibre en compétition (mg/g).
$\mathbf{C_{eB}}$: Quantité de l'espèce B en solution à l'équilibre en compétition (mg/l).

II.7 Adsorption statique multi-composants

L'air à traiter est souvent un mélange dont plusieurs des constituants sont susceptibles d'être adsorber. La capacité d'adsorption d'un polluant peut, de ce fait, être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. C'est le cas notamment de l'adsorption de vapeur de solvant en présence d'humidité.

La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Elle représente l'affinité relative entre l'adsorbant et chacun des composés adsorbable. Par exemple, au sein d'une même famille de molécule, la capacité augmente avec la masse moléculaire. De grosse molécules pourront ainsi venir déplacer de plus petit (élution préférentielle) (Marsteau, 2006).

La cinétique d'adsorption et la capacité de différents adsorbants ont été très étudiées. Dans la plupart des cas, les études ont été limitées aux faibles températures (273-400K) et aux faibles pressions partielles (0-1bar). La plupart des données publiées correspondent à

des isothermes de corps purs. On dispose de très peu de données d'adsorption de mélanges multi-composants qui correspondent plus à la réalité industrielle (Ettlili, 2008).

II.7.1 Modèles mono-constituant étendus en modèles multi-constituants

Les différents modèle existants dit de Freundlich étendu sont tous empiriques et sont généralement de la forme suivante : (Mardini, 2006)

$$q_{e,i} = K_{F,i}^{0}.C_{e,i}.\left(\sum_{j=1}^{N} a_{i,j}.C_{e,j}\right)^{n_i^0-1} \quad \text{(II.18)}$$

Avec

$\mathbf{a_{i,j}}$: Coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

$\mathbf{K_{F,i}^0}$ et $\mathbf{n_i^0}$: Coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundelich ($q_e = K_F.C_e^n$) de l'espèce i.

II.7.1.1. Modèles de Langmuir étendu

La forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante : (Mardini, 2006)

$$q_{e,i} = q_{m,i}^{0}\left[\frac{K_{L,i}^{0}.C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^{N} K_{L,j}^{0}.C_{e,j}}\right] \quad \text{(II.19)}$$

Avec

$\mathbf{q_{m,i}^0}$ et $\mathbf{K_{L,i}^0}$: Paramètres de l'isotherme mono-soluté de Langmuir.

II.7.1.2 Modèles étendus pour toute isotherme

D'autres modèles sont cités dans la littérature, par exemple par Hinz (2001) qui propose une équation qui pourrait décrire chaque type d'isotherme, ou encore sous des formes intégrant l'isotherme expérimental q_e vs C_e. A titre d'exemple, on peut citer le modèle de Langmuir-Freundlich étendu (Mardini, 2006).

$$q_{e,i} = q_{m,i}^{0}.\frac{K_{L,i}^{0}.C_{ei}^{ni}}{1+\sum_{j=1}^{N} K_{L,j}^{0}.C_{ej}^{nj}} \quad \text{(II.20)}$$

II.7.2 Modèles d'adsorption en multi-constituants

Pour prédire les isothermes d'adsorption en multi-constituants, les mêmes approches que celles décrites dans les paragraphes précédents peuvent être utilisées. On trouve par exemple une équation de Langmuir dérivée de l'approche cinétique et une extension de la théorie du potentiel pour décrire l'adsorption de plusieurs composés (Clausse, 2006).

II.7.2.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle s'écrit de la manier suivante :

$$n_i = n_{i,sat} \frac{b_i.p_i}{1+\sum_j b_j.P_j} \quad (II.21)$$

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

On obtient alors les équations étendues de Langmuir-Freundlich et de Toth qui permettent de prédire avec une exactitude accrue les équilibres d'adsorption (Clausse, 2006).

II.8 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 **(**Sedira, 2013).

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 (Hafida, 2008).

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.

CHAPITRE III

CONTRIBUTION A MODÉLISATION PAR RÉSEAU DE NEURONES ARTIFICIELLE

III.A.1 Généralités sur la méthode de RNA

III.A.1.1 Définition des réseaux de neurones

Définition et caractéristiques des réseaux de neurones limités aux perceptrons multicouches spécifiques pour la régression et la classification supervisée. Structure, fonctions de transfert, algorithme d'apprentissage par rétro-propagation du gradient, contrôles du sur-ajustement, introduction à l'apprentissage profond.

Les neurones artificiels sont souvent utilisés sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosemblat, les réseaux de Hopfield.....etc.

Ces derniers sont les plus utilisés dans le domaine de la modélisation et de la commande des procédés. Ils sont constitués d'un nombre fini de neurones qui sont arrangés sous forme de couches. Les neurones de deux couches adjacentes sont interconnectés par des poids. L'information dans le réseau se propage d'une couche à l'autre, on dit qu'ils sont de type « feed-forward ». Nous distinguons trois types de couches :

- **Couche d'entrée :** les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur, il ne fait pas donc de sommation.
- **Couches cachées :** chaque neurone de cette couche reçoit l'information de plusieurs couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids, puis la transforme selon sa fonction d'activation qui est en général une fonction sigmoïde.

  Par la suite, il envoie cette

Réponse aux neurones de la couche suivante.

- **Couche de sortie :** elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone (AMMAR, 2007).

III.A.1.2 Principe du neurone artificiel

Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones en amont ou des capteurs composant la machine dont il fait partie. A chacune de ses entrées est associé un poids représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour alimenter un nombre variable de neurones en aval. A chaque connexion est associé un poids.

Il est commode de représenter graphiquement un neurone comme indiqué sur la figure (III.A.1) Cette représentation est à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones formels, dans les années 1940 à 1970 (Mcculloch et al, 1943), (Minsky et al, 1969).

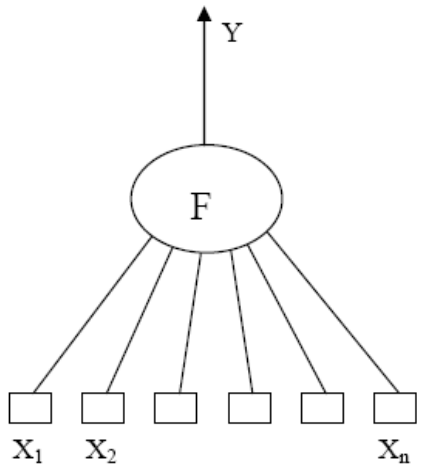


Figure III.A.1 Neurone artificiel.

Le neurone réalise alors trois opérations sur ses entrées :

- ✓ Pondération : multiplication de chaque entrée par un paramètre appelé poids de connexion,
- ✓ Sommation : une sommation des entrées pondérées est effectuée.
- ✓ Activation : passage de cette somme dans une fonction, appelée fonction d'activation.

La valeur calculée est la sortie du neurone qui est transmise aux neurones suivants.

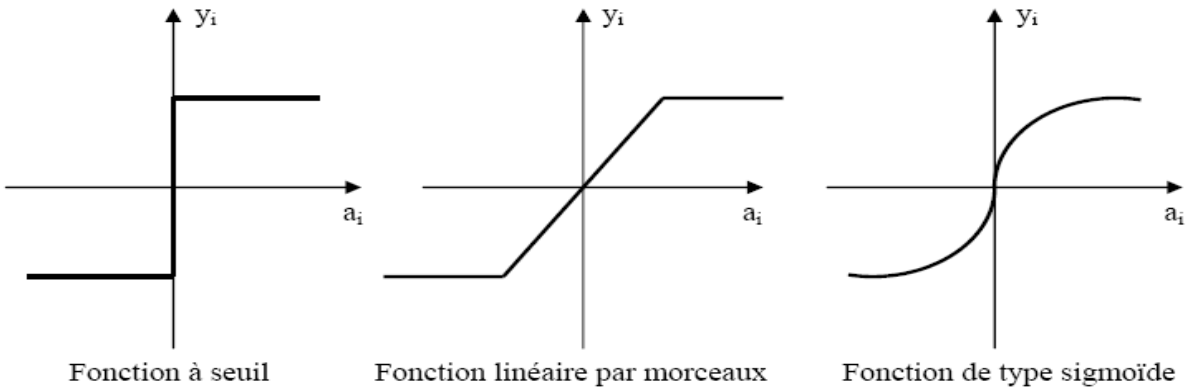


Figure III.A.2 Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel.

III.A.1.3 Architecture des réseaux de neurones

On distingue deux structures de réseau, en fonction du graphe de leurs connexions, c'est-à-dire du graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les «connexions» entre ceux-ci :

- ✓ Les réseaux de neurones statiques (ou acycliques, ou non bouclés).
- ✓ Les réseaux de neurones dynamiques (ou récurrents, ou bouclés).

III.A.1.4 Les réseaux de neurones statiques (non bouclés)

Un réseau de neurones non bouclé réalise une (ou plusieurs) fonction algébrique de ses entrées par composition des fonctions réalisées par chacun de ses neurones. Dans un tel réseau (figure 1), le flux d'information circule des entrées vers les sorties sans retour en arrière. Si l'on représente le réseau comme un graphe dont les nœuds sont les neurones et les arêtes les « connexions » entre ceux-ci, le graphe d'un réseau non bouclé est acyclique.

Tout neurone dont la sortie est une sortie du réseau est appelé « neurone de sortie ». Les autres, qui effectuent des calculs intermédiaires, sont des « neurones cachés ».
Il existe deux types de réseaux de neurones : les réseaux complètement connectés et les réseaux à couche. Le réseau de neurones à une couche cachée et une sortie linéaire est un cas particulier de ce dernier type (AMMAR, 2007)

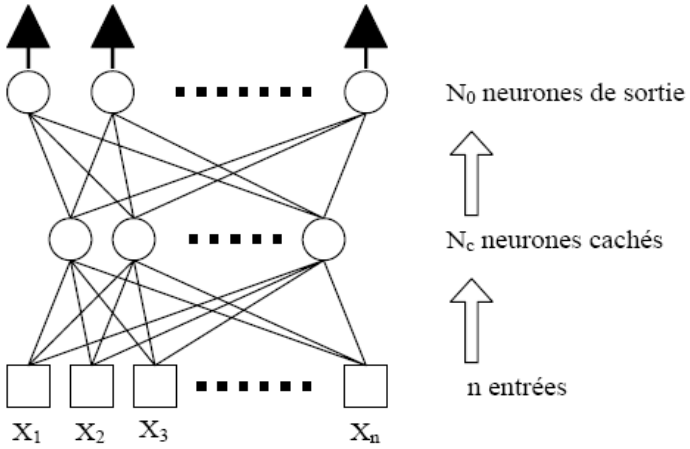


Figure III.A.3 Réseau de neurones à n entrées, une couche de N_c neurones cachés et N_0 neurones de sortie.

III.A.1.5 Apprentissage des réseaux de neurones

Le point crucial du développement d'un réseau de neurones est son apprentissage. Il s'agit d'une procédure adaptative par laquelle les connexions des neurones sont ajustées face à une source d'information (Hebb, 1949 ; Rumelhart et al, 1986).

Dans le cas des réseaux de neurones artificiels, on ajoute souvent à la description du modèle l'algorithme d'apprentissage. Le modèle sans apprentissage présente en effet peu d'intérêt. Dans la majorité des algorithmes actuels, les variables modifiées pendant l'apprentissage sont les poids des connexions. L'apprentissage est la modification des poids du réseau dans l'optique d'accorder la réponse du réseau aux exemples et à l'expérience.

Les poids sont initialisés avec des valeurs aléatoires. Puis des exemples expérimentaux représentatifs du fonctionnement du procédé dans un domaine donné, sont présentés au réseau de neurones. Ces exemples sont constitués de couples expérimentaux de vecteurs d'entrée et de sortie. Une méthode d'optimisation modifie les poids au fur et à mesure des itérations pendant lesquelles on présente la totalité des exemples, afin de minimiser l'écart entre les sorties calculées et les sorties expérimentales. Afin d'éviter les problèmes de sur apprentissage, la base d'exemples est divisée en deux parties : la base d'apprentissage et la base de test. L'optimisation des poids se fait sur la base d'apprentissage, mais les poids retenus sont ceux pour lesquels l'erreur obtenue sur la base de test est la plus faible. En effet, si les poids sont optimisés sur tous les exemples de l'apprentissage, on obtient une précision très satisfaisante sur ces exemples mais on risque de ne pas pouvoir généraliser le modèle à des données nouvelles. A partir d'un certain nombre d'itérations, le réseau ne cherche plus l'allure générale de la relation entre les entrées et les sorties du système, mais s'approche trop prés des points et « apprend » le bruit (pollard et al, 1982).

III.A.1.6 Validation et Tests des réseaux de neurones

Alors que les tests concernent la vérification des performances d'un réseau de neurones hors échantillon et sa capacité de généralisation, la validation est parfois utilisée lors de l'apprentissage. Une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal.

Cette dernière étape doit permettre d'estimer la qualité du réseau obtenu en lui présentant des exemples qui ne font pas partie de l'ensemble d'apprentissage. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par une proportion importante de prédictions exactes sur l'ensemble de la validation.

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

III.A.2 Méthodologie :

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

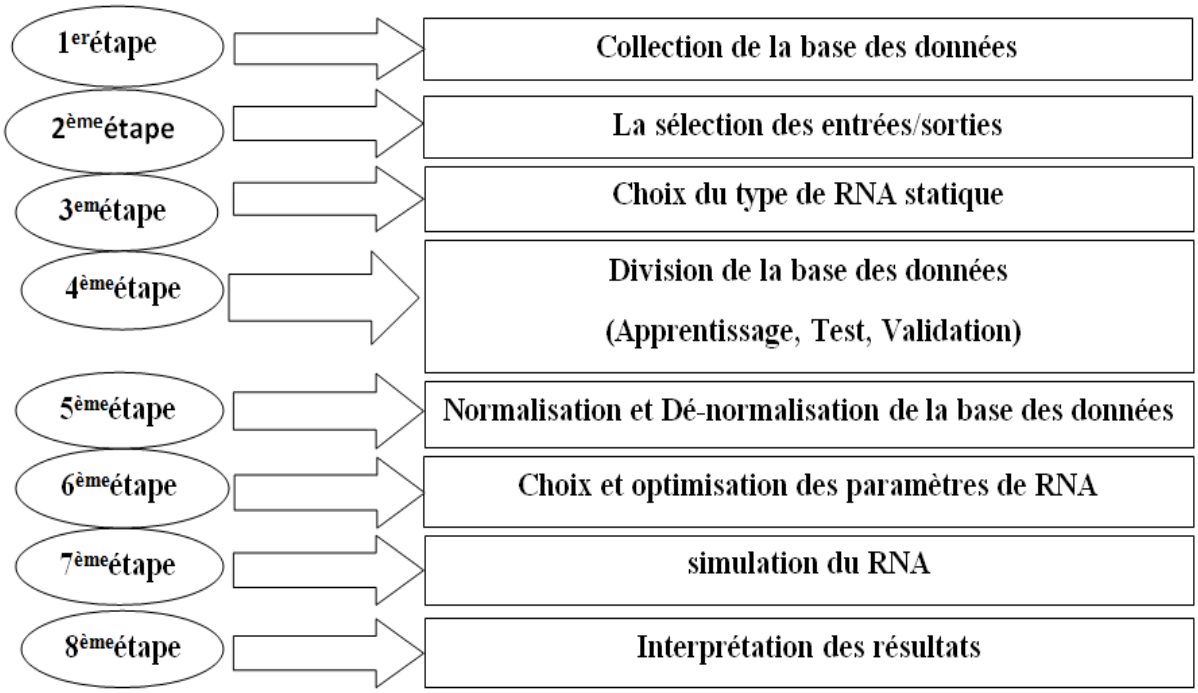


Figure III.A.4 Méthodologie de travail.

III.A.2.1 Collection de la base de données

Vue le manque de données publiées au sujet de la modélisation multi-composantes, notre base a été connectée à partir de cinq articles scientifiques regroupant 84 points cités dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.A.1 Sources de la base de données

Les articles	Adsorbats	Adsorbants	Points	Références
Article N01	Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	15	(kadirvelu et al, 2007)
Article N02	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}	Chitosan	20	(Zhu et al, 2012)
Article N03	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Danish peat	10	(Wen et al, 2005)
		Heilongjiang peat	10	
Article N04	Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}	Tête de tournesol carbone	8	(Jain, 2015)
		Tige de tournesol carbone	8	
Article N05	Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	13	(Mohan, 2001)

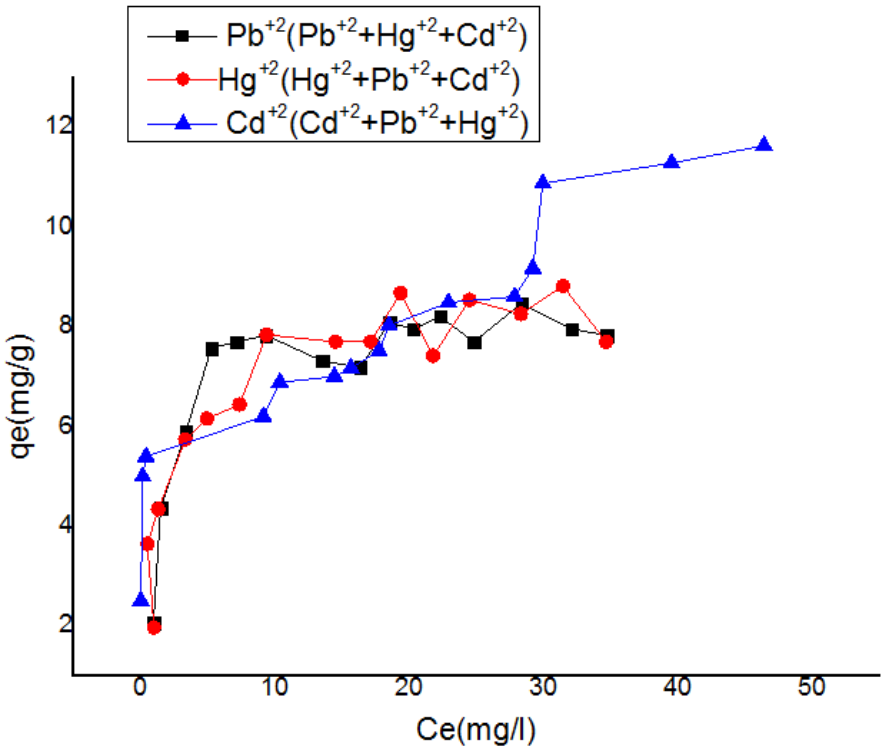


Figure III.A.5 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Hg^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange (kadirvelu et al, 2007).

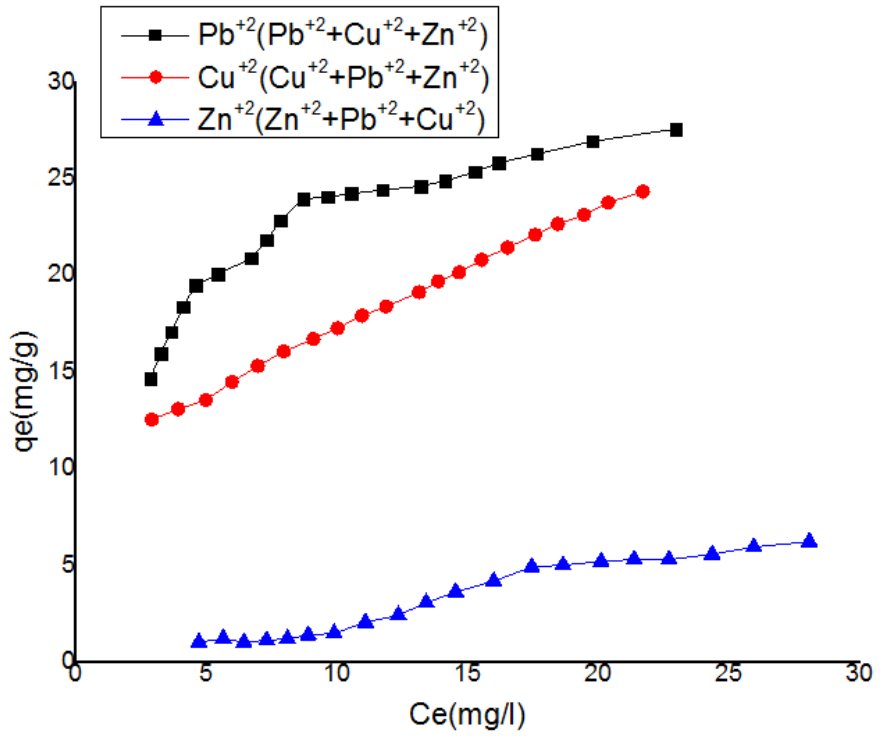


Figure III.A.6 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Zn^{+2}dans Chitosan du mélange (Zhu et al, 2012).

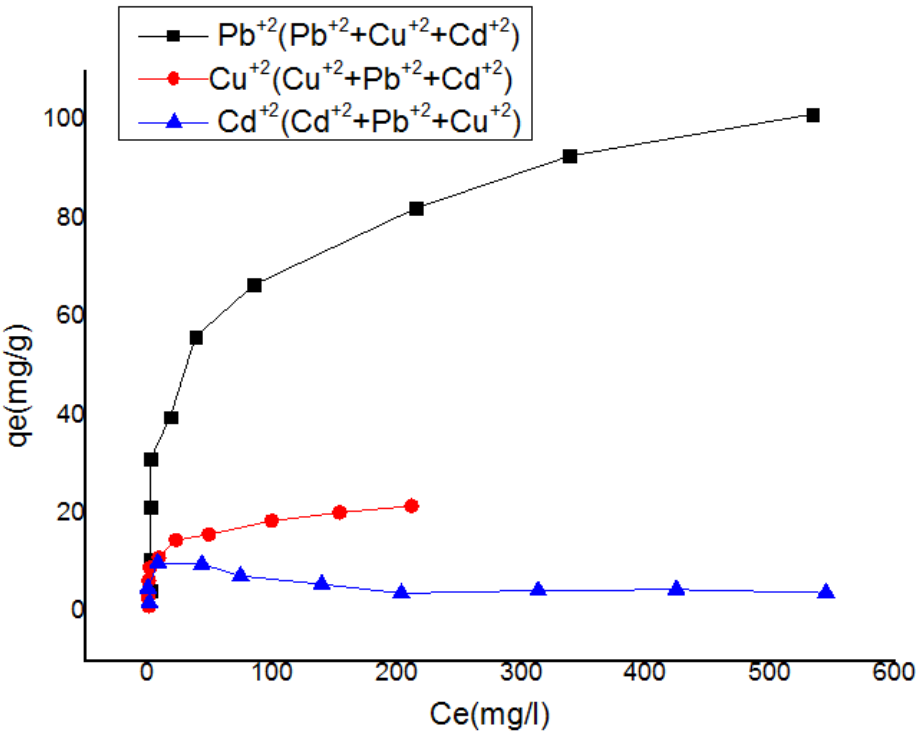


Figure III.A.7 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Danish peat du mélange (Wen et al, 2005).

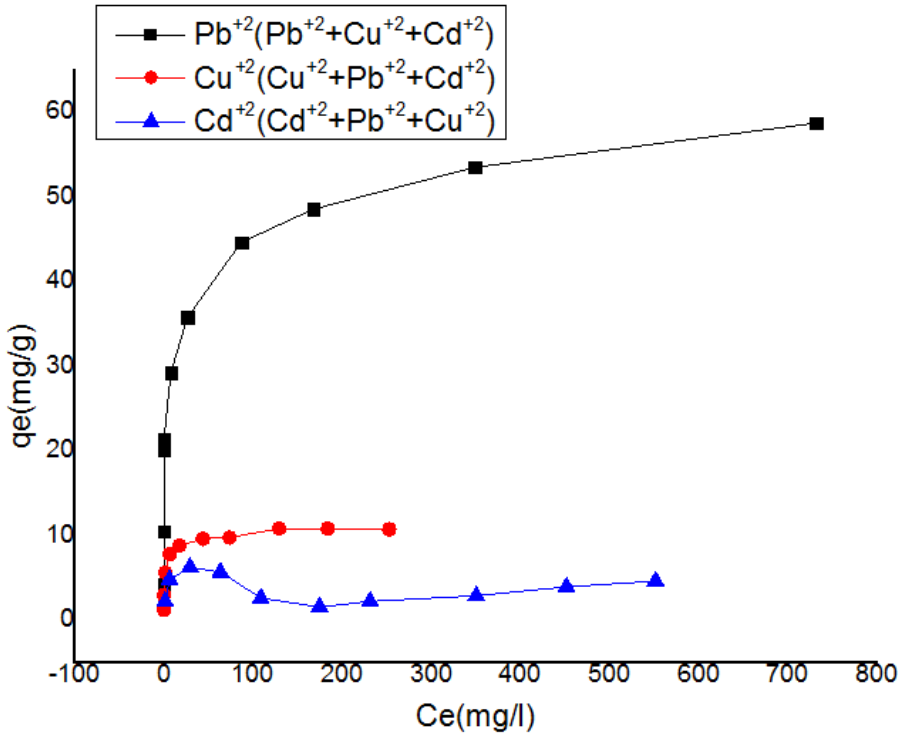


Figure III.A.8 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Pb^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Heilongjiang peat du mélange (Wen et al, 2005).

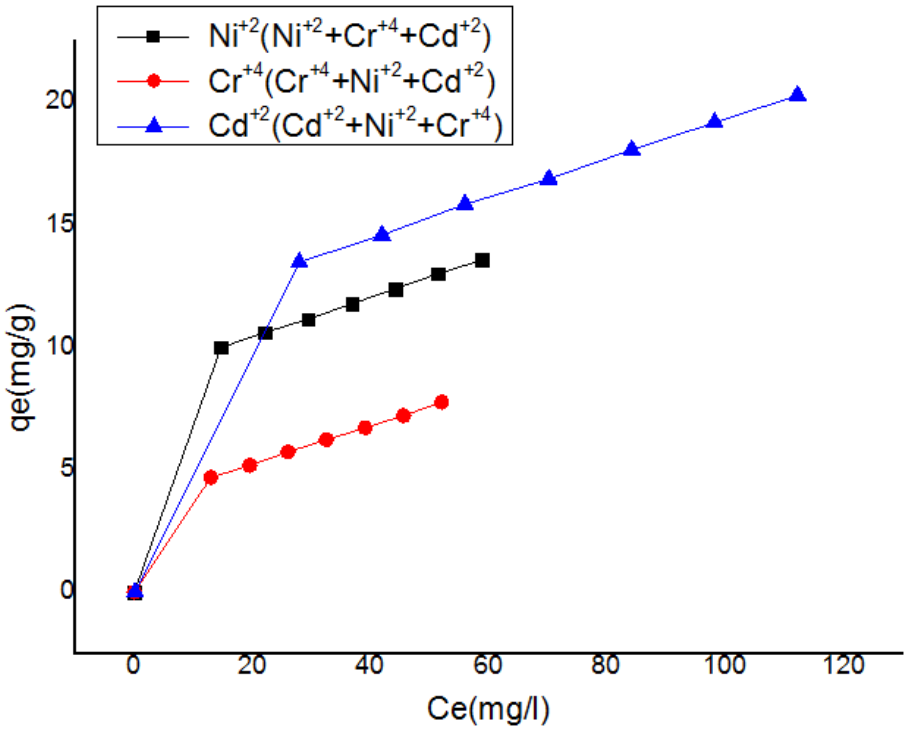


Figure III.A.9 Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2}dans la Tête de tournesol carbone du mélange (Jain, 2015).

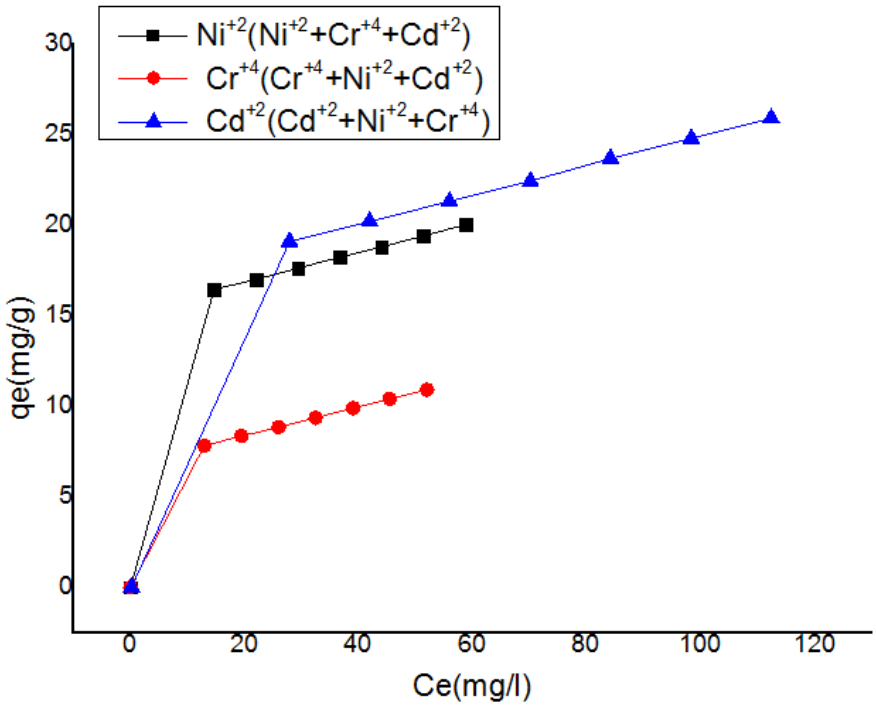


Figure III.A.10 Système d'adsorption multi-composants tertiaire des composants Ni^{+2}, Cr^{+4}, Cd^{+2} dans la Tige de tournesol carbone du mélange (Jain, 2015).

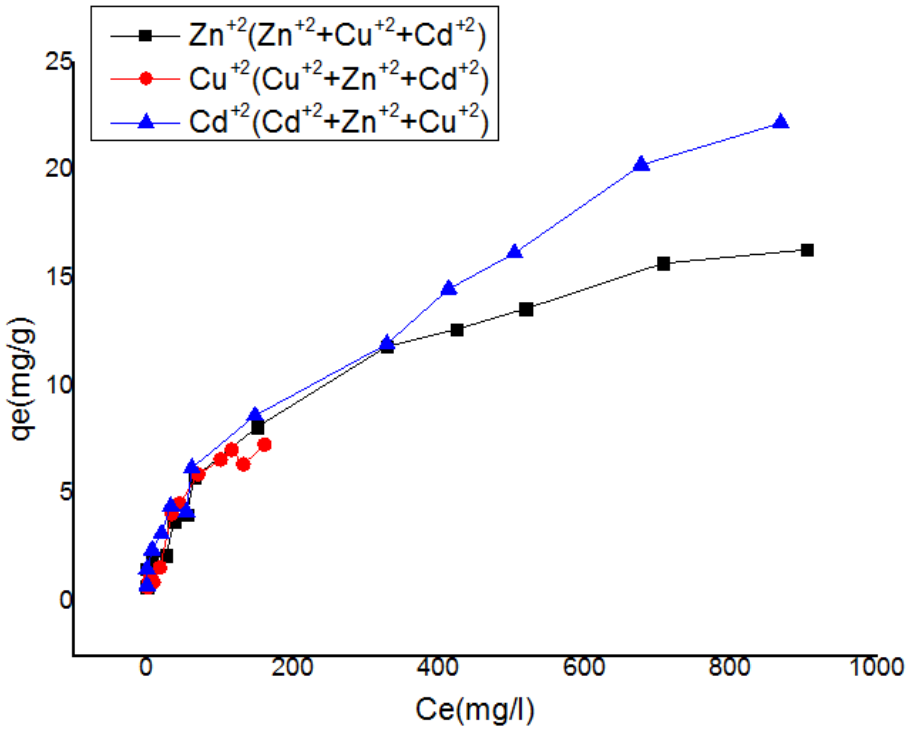


Figure III.A.11 Système d'adsorptions multi-composantes tertiaires des composants Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2}dans Charbon active du mélange (Mohan, 2001).

III.A.2.2 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.

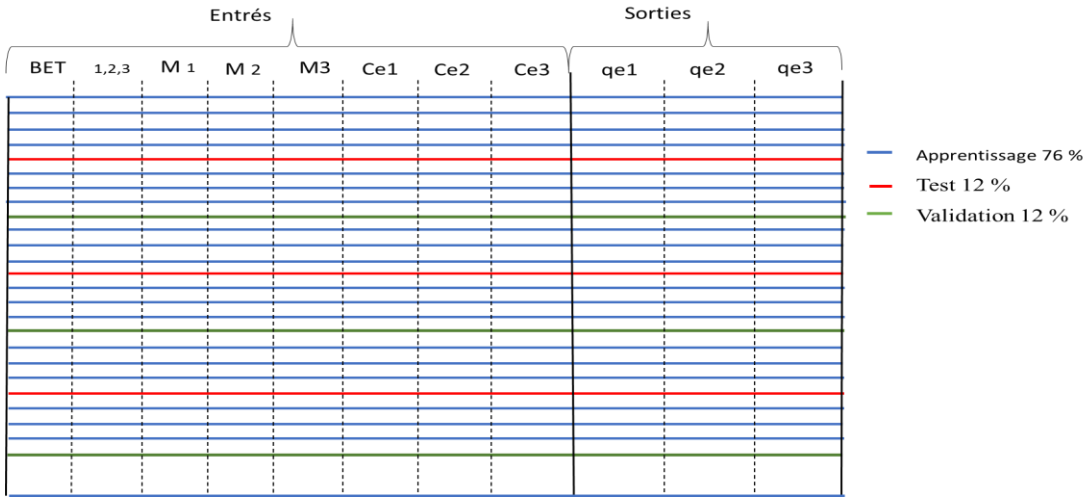


Figure III.A.12 Répartition apprentissage/test/validation.

Tableau III.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]

III.A.2.3 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 (AMMAR, 2007).

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 (Bishop, 1995).

III.A.2.4 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 RN.
- Une base de test/ validation utilisée pour déterminer les performances prédictives du RN

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

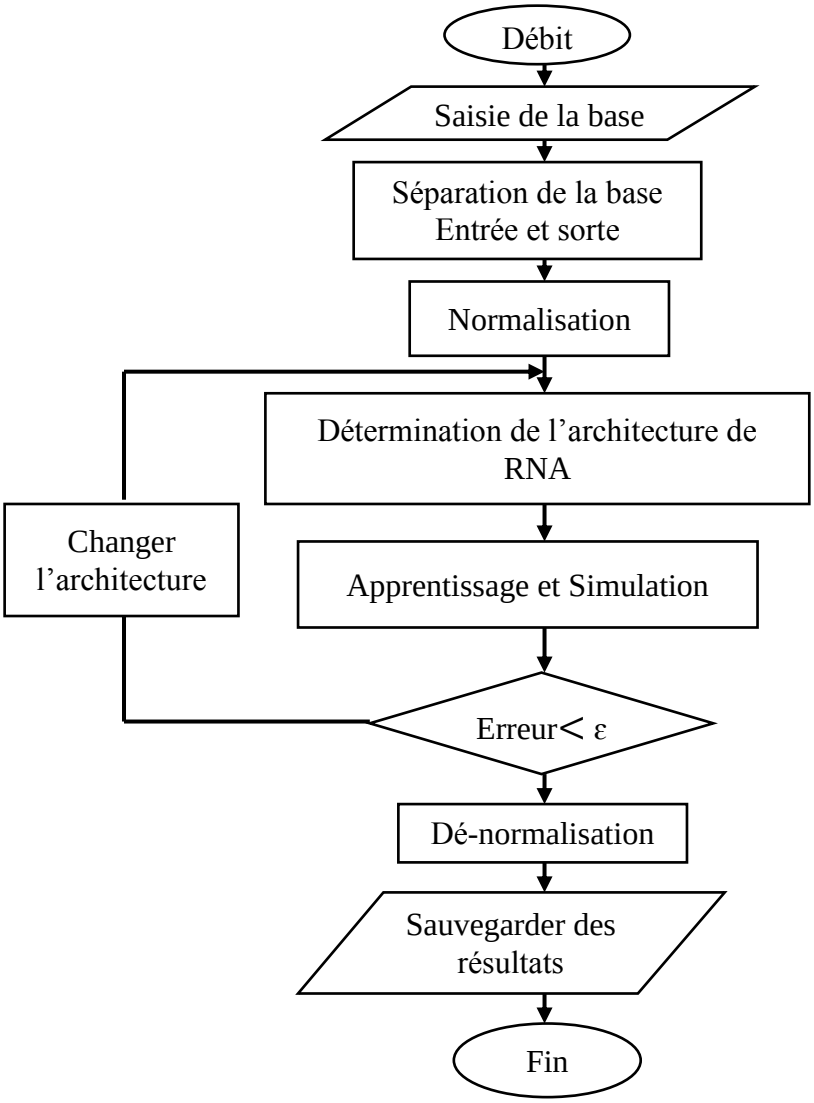


Figure III.A.13 Organigramme de conception d'un réseau de neurones.

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 :

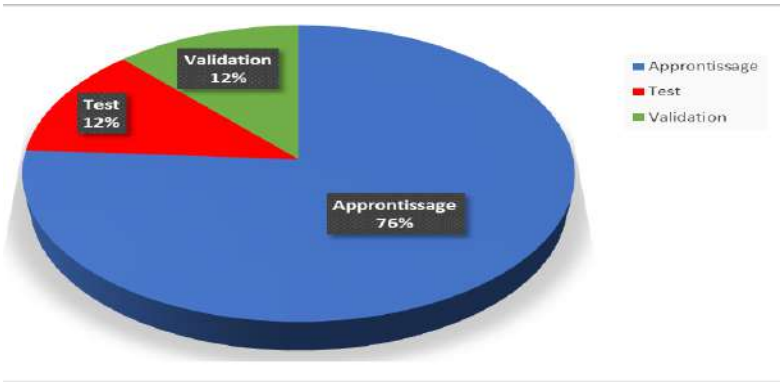


Figure III.A.14 Division finale de la base de données.

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).

III.A.2.5 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 (III.A.1).

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

Pour dé-normalisation nous utilisons la fonction MATLAB de code « postmnmx » illustrée par l'équation

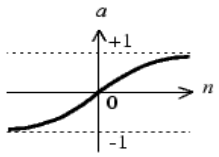
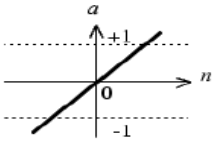
$$x_i = 0.5\,(x_{in} + 1)(max(x_i) - \ min(x_i) + min(x_i) \qquad \text{(III.A.2)}$$

III.A.2.6 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 III.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 RN sur la base d'apprentissage, test et validation en termes d'erreur quadratique moyenne (MSE).

Avec :

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

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

- Le coefficient de détermination R^2 :

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

Avec

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

III.A.2.7 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) (Laïdi et Hanini, 2012),

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 (MSE) 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 (III.1.15) représente l'architecture du modèle neuronale optimale trouvé.

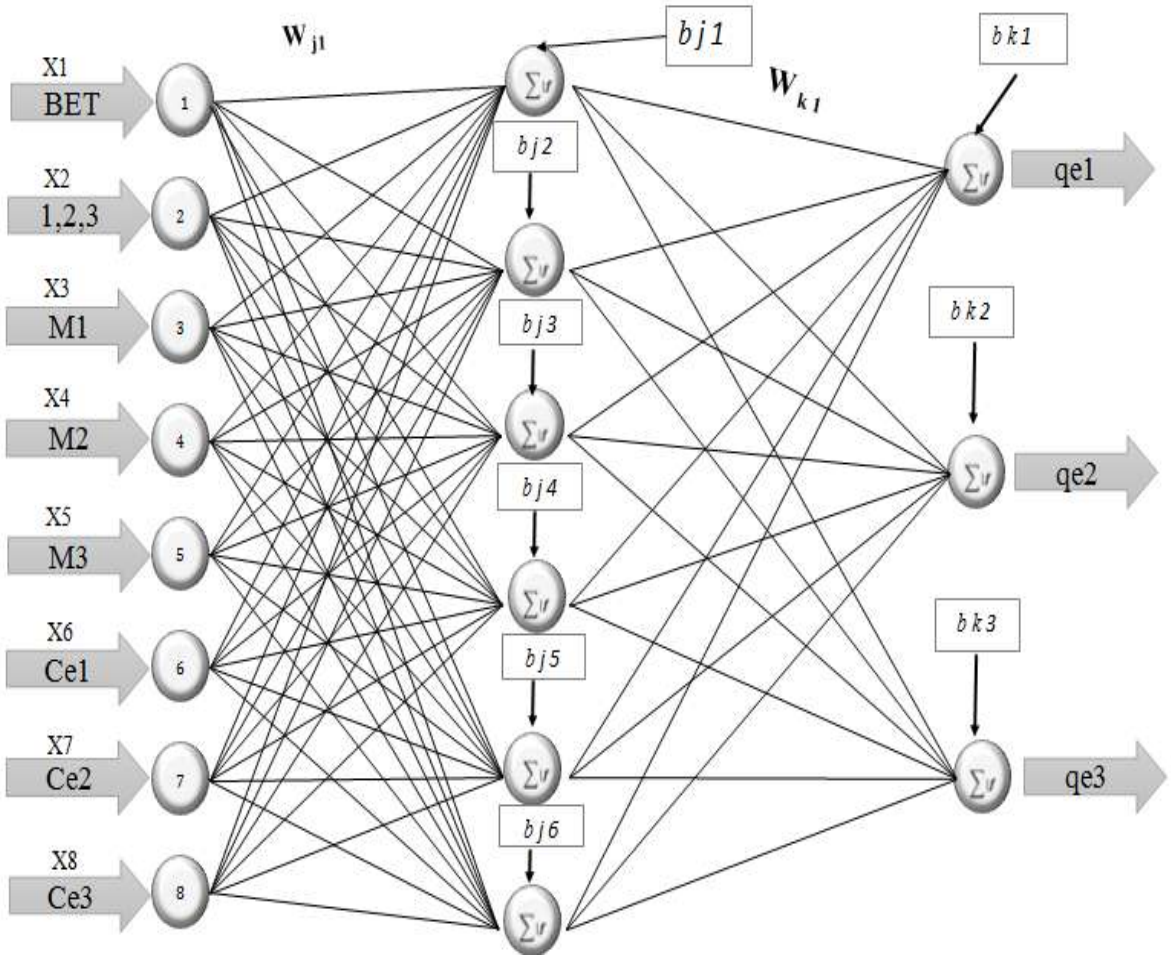
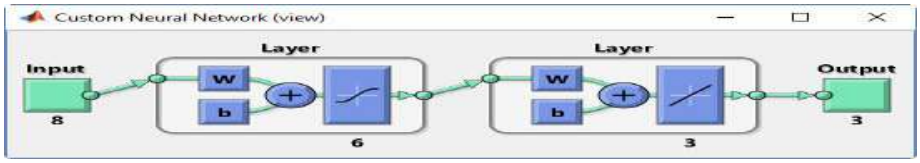


Figure III.A.15 Architecteur des réseaux des neurones multicouches optimisé.

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

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

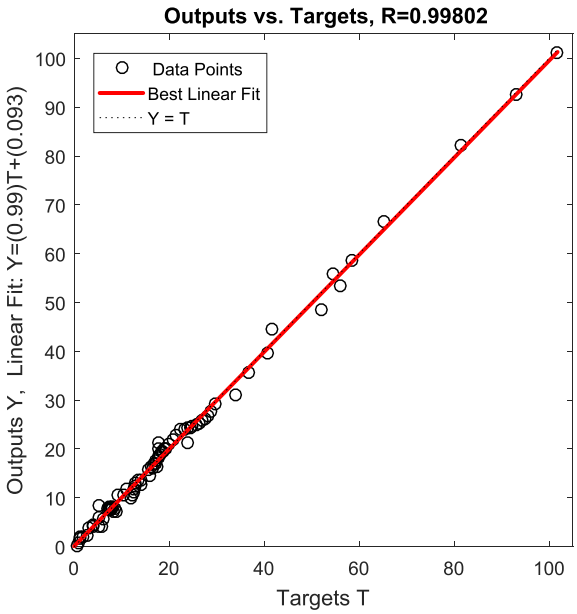
Type du réseau	FFNN-BP **(**Fonction **new ff** *de* MATLAB)	
Structure du réseau de neurones personnalisé		
Couche	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Couche d'entrée	8	---
Couche cachée	6	Tangente Sigmoïde (Fonction **tansig**)
Couche de sortie	3	Linéaire **(**Fonction **purelin**)
Algorithme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

III.A.2.8 Interprétation des résultats

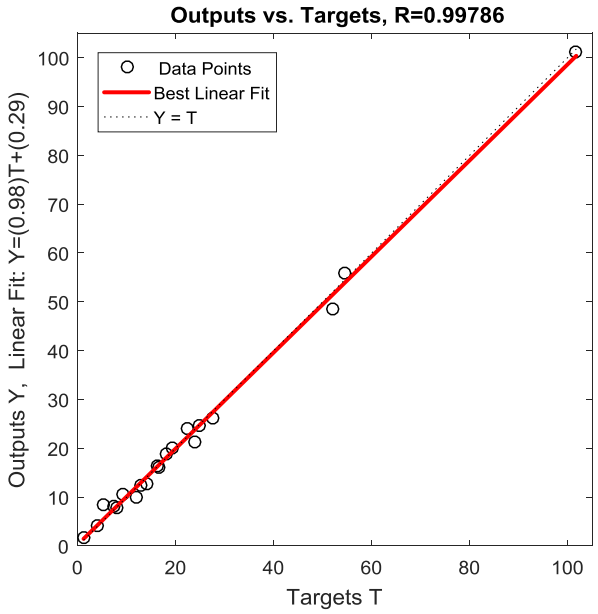
Après avoir effectue différentes essais,

- ✓ apprentissage, test et validation,
- ✓ test et validation,
- ✓ test,
- ✓ validation,

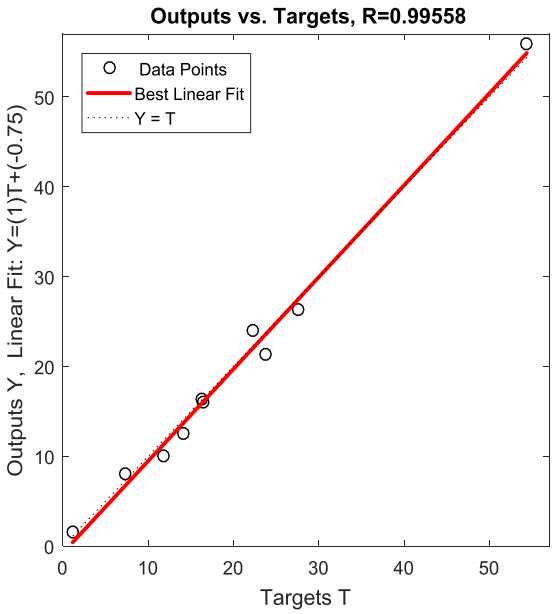
Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établis pour les quantités adsorbées (01, 02, 03) sont présentés sur les figures ci-dessous et montrent bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal α (pente), β (ordonnée 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.



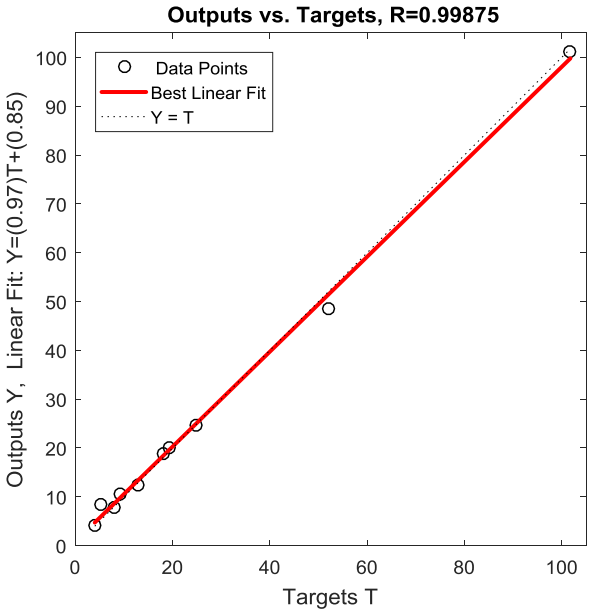
-A-



-B-

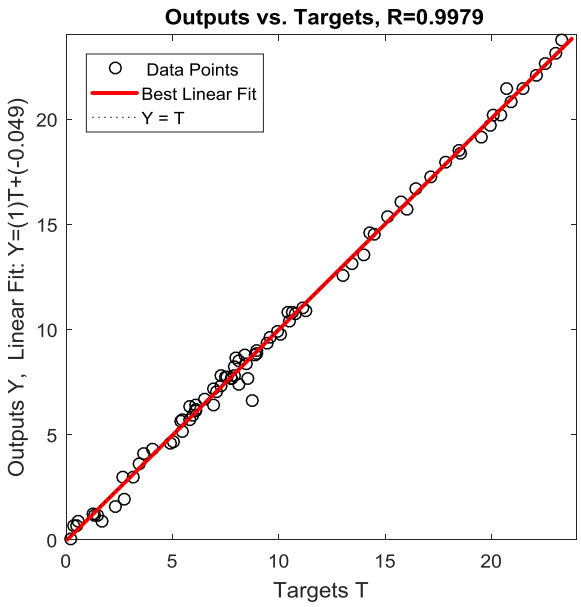


-C-

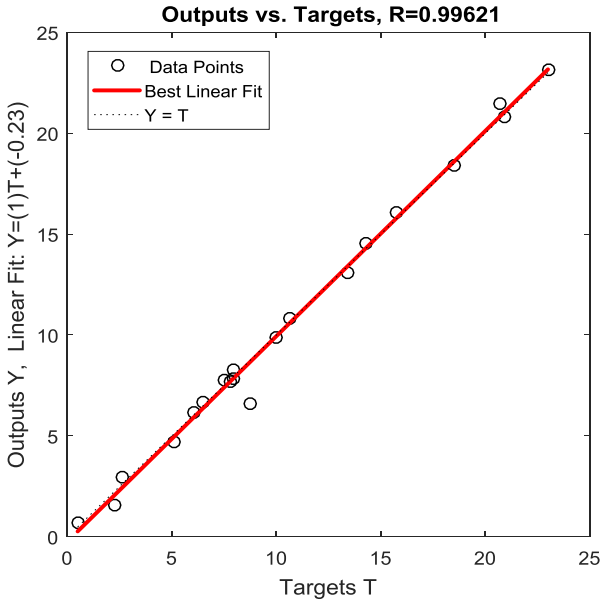


-D-

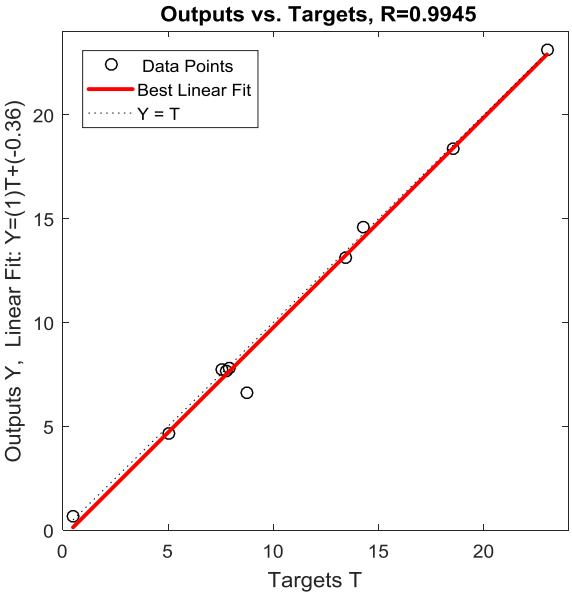
Figure III.A.16 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le RNA et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.



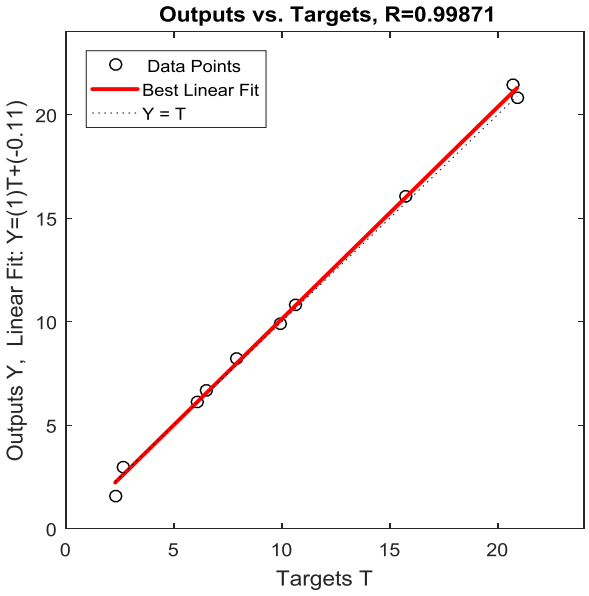
-A-



-B-



-C-



-D-

Figure III.A.17 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.

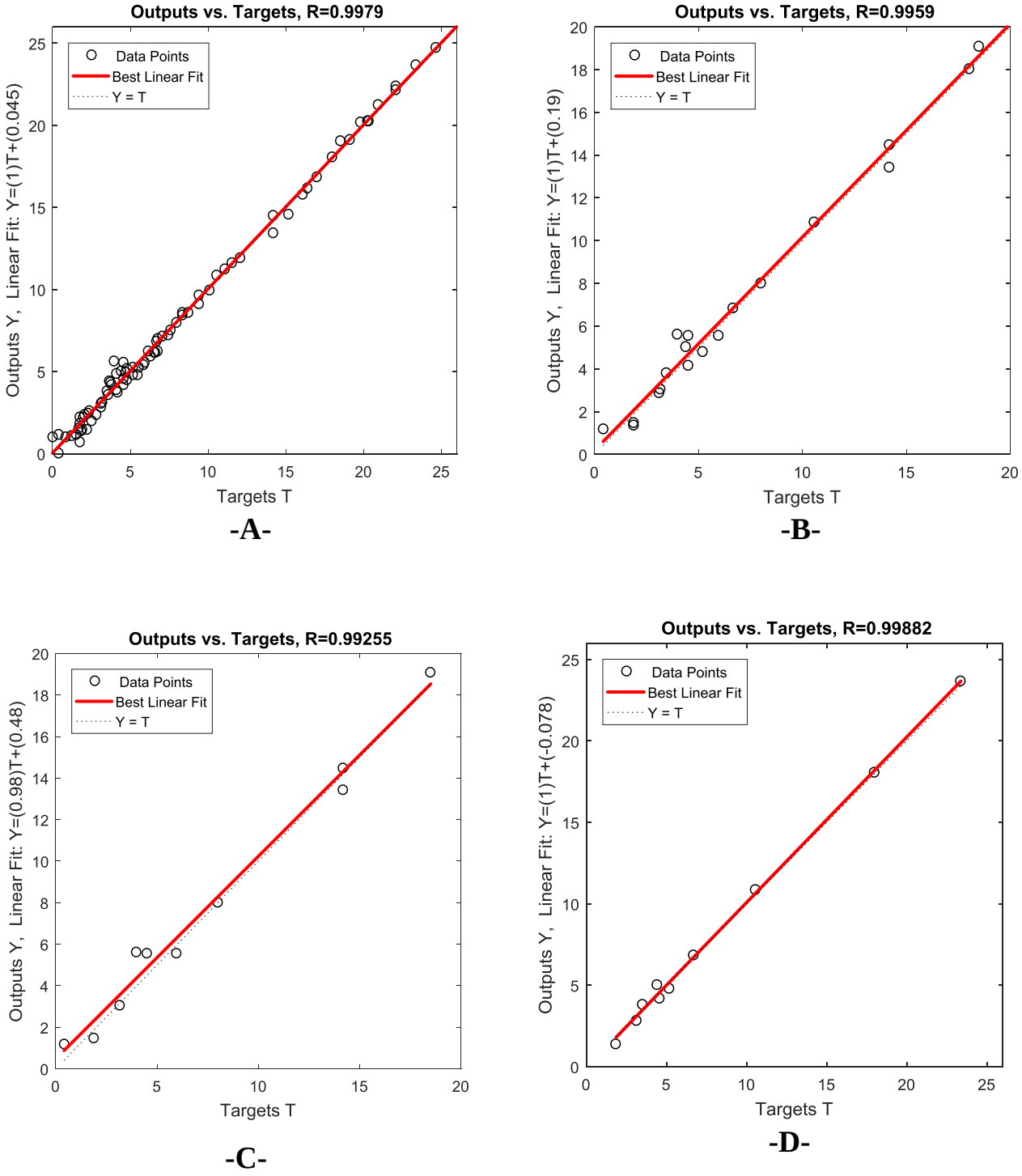


Figure III.A.18 Régression linéaire entre de la quantité adsorbée (03) calculée par le RNA optimisé et celle expérimentale, A) : pour les phases d'apprentissage, test et validation, B) : pour les phases test et validation, C) : pour la phase de test, D) : pour la phase de validation.

Tableau (III.A.5) et les figures **(**III.A.19-20) 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 neuronal traduit par une erreur grande, par contre les autres quantités ont une influence remarquable avec une erreur très basse.

Tableau (III.A.5) et les figures **(**III.A.17-18) résume les résultats obtenus :

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

q_e / Type d'erreur	q_e1			q_e2			q_e3		
	Test	*Valid*	*Total*	*Test*	*Valid*	*Total*	*Test*	*valid*	*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
MSE	1.9612	2.6113	**1.4898**	0.5142	**0.**1536	**0.1780**	0.5891	0.1264	**0.1912**

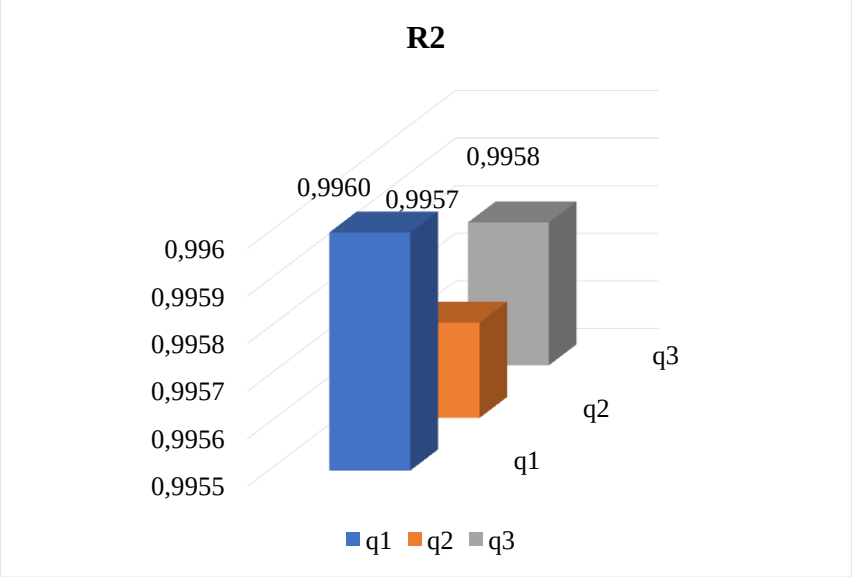


Figure III.A.19 Coefficient de détermination R^2 de différentes quantités adsorbées

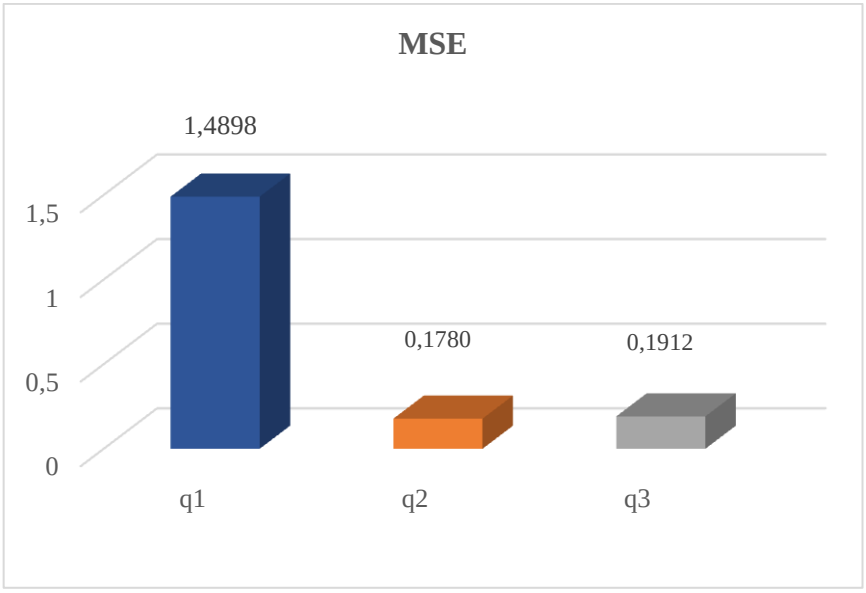


Figure III.A.20 Erreur MSE de différentes quantités adsorbées obtenus par RNA

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

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

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

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

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} et b_{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 III.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 III.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 III.A.21-27 représentent la différence entre la quantité adsorbée expérimentale et la quantité adsorbée calculé par RNA des trois adsorbats.

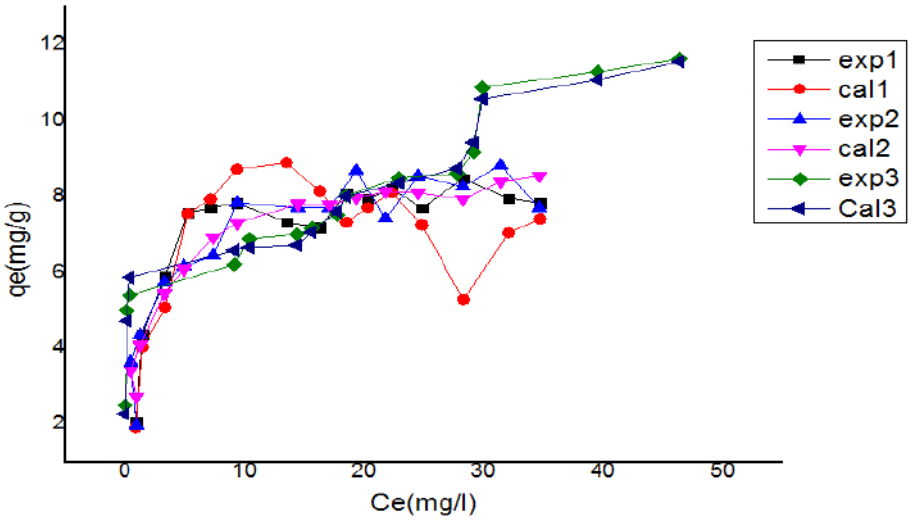


Figure III.A.21 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

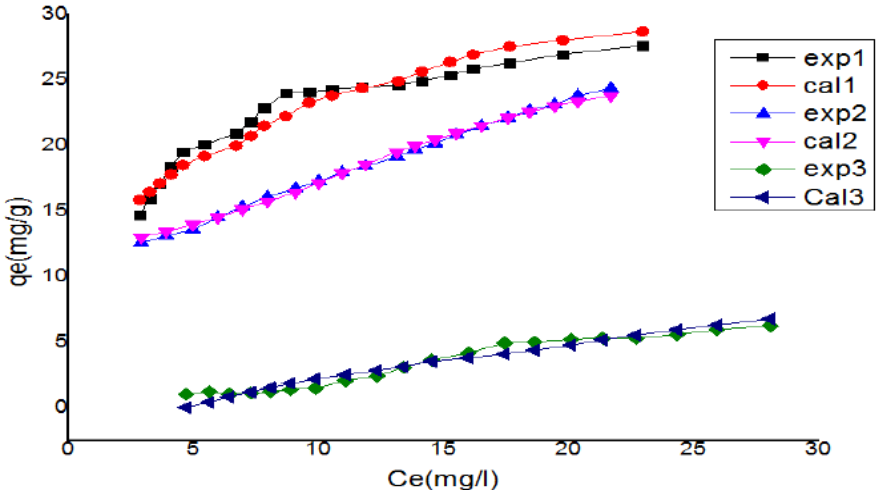


Figure III.A.22 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Zn^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

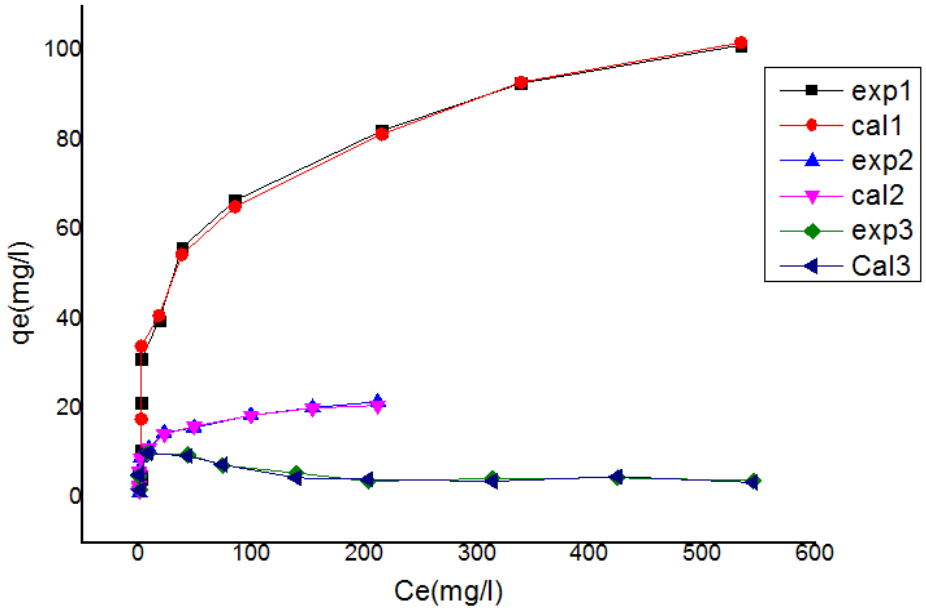


Figure III.A.23 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

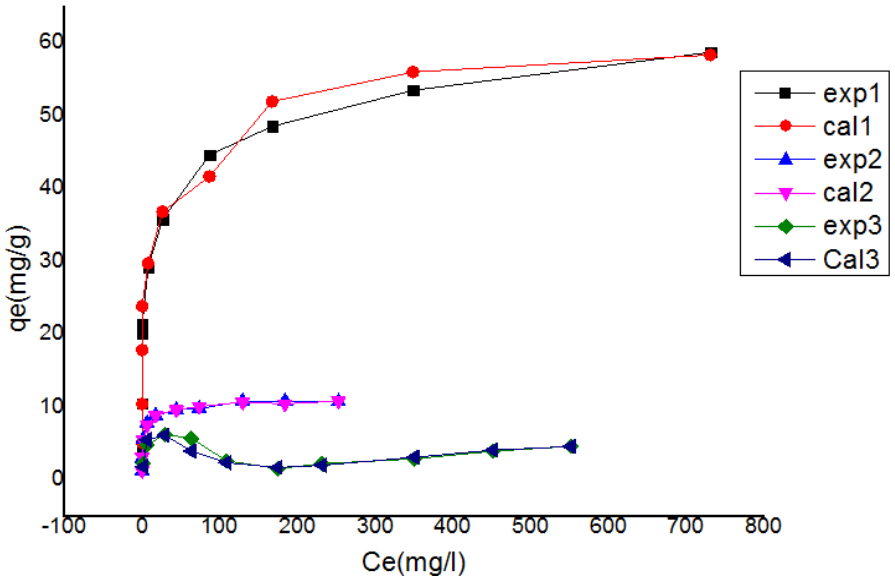


Figure III.A.24 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

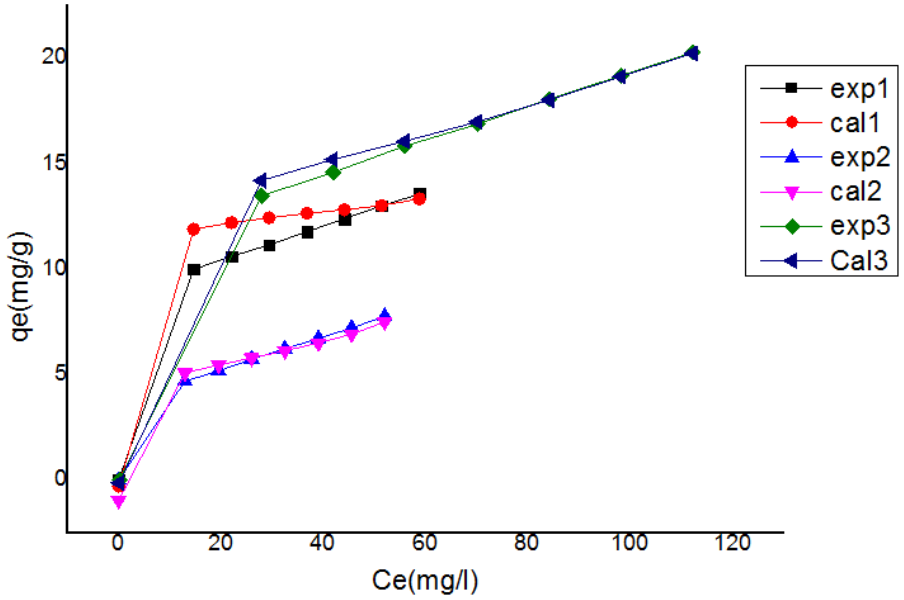


Figure III.A.25 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

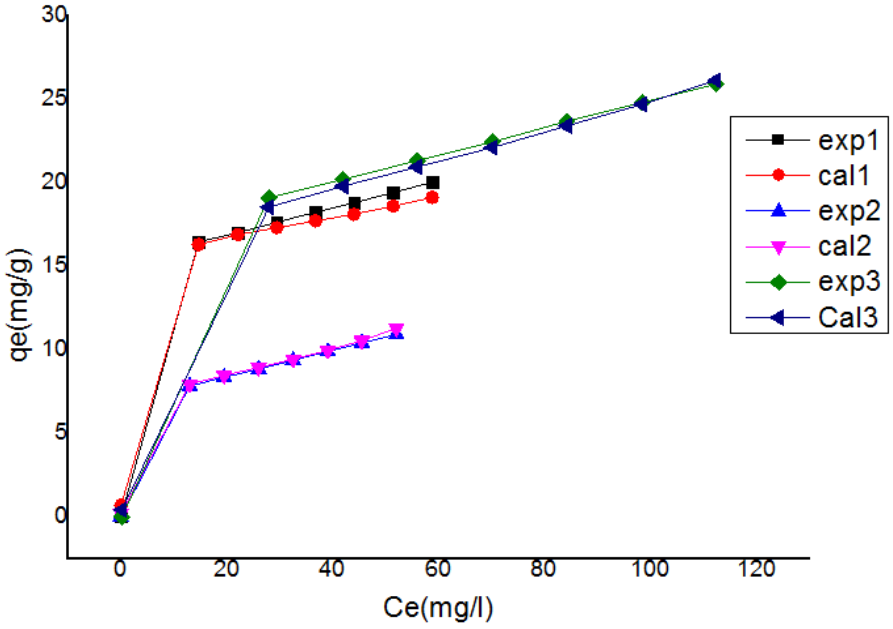


Figure III.A.26 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Ni^{+2}+Cr^{+4}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

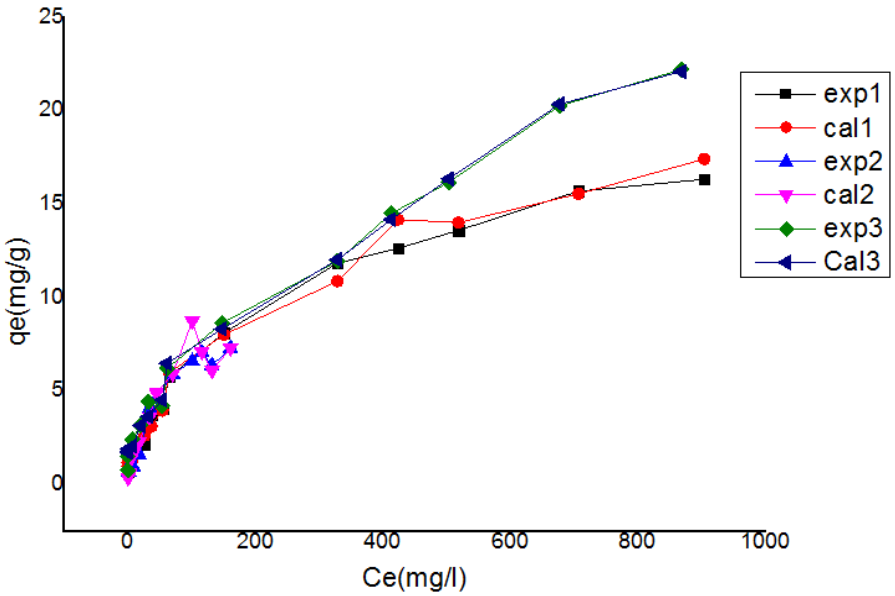


Figure III.A.27 La quantité adsorbée calculée qe cal (mg/g) par RNA et la quantité adsorbée expérimentale qe exp (mg/g) des trois adsorbats (Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}) en fonction de la concentration en (mg/l).

CONTRIBUTION B
MODALISATION PAR LS-SVR ET SVR

FIII.B.1 Étude théorique sur SVR

III.B.1.1 Définition

Les Régressions à vecteur support se situent sur l'axe de développement de la recherche humaine des techniques d'apprentissage. Elles reposent sur une théorie mathématique solide à l'inverse des méthodes de réseaux de neurones. Elles ont été développées au sens inverse du développement des réseaux de neurones : ces derniers ont suivi un chemin heuristique de l'application et l'expérimentation vers la théorie ; alors que les SVRs sont venues de la théorie du son vers l'application. Les SVRs sont dans leur origine utilisées pour la classification binaire et la régression. Aujourd'hui, elles sont utilisées dans différents domaines de recherche et d'ingénierie tel que le diagnostic médical, le marketing, la biologie…etc. (DJEFFAL, 2012).

Les SVR peuvent également appliqués aux problèmes de régression par l'introduction d'une alternative fonction de perte (Smola et al, 1996).

III.B.1.2 Technique de SVM

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.

Cela garantit une généralisation du principe car de nouveaux exemples pourront ne pas être trop similaires à ceux utilisés pour trouver l'hyperplan mais être situés d'un coté ou l'autre de la frontière. L'intérêt de cette méthode est la sélection de vecteurs supports qui représentent les vecteurs discriminant grâce auxquels est déterminé l'hyperplan. Les exemples utilisés lors de la recherche de l'hyperplan ne sont alors plus utiles et seuls ces vecteurs supports sont utilisés pour classer un nouveau cas, ce qui peut être considéré comme un avantage pour cette méthode.

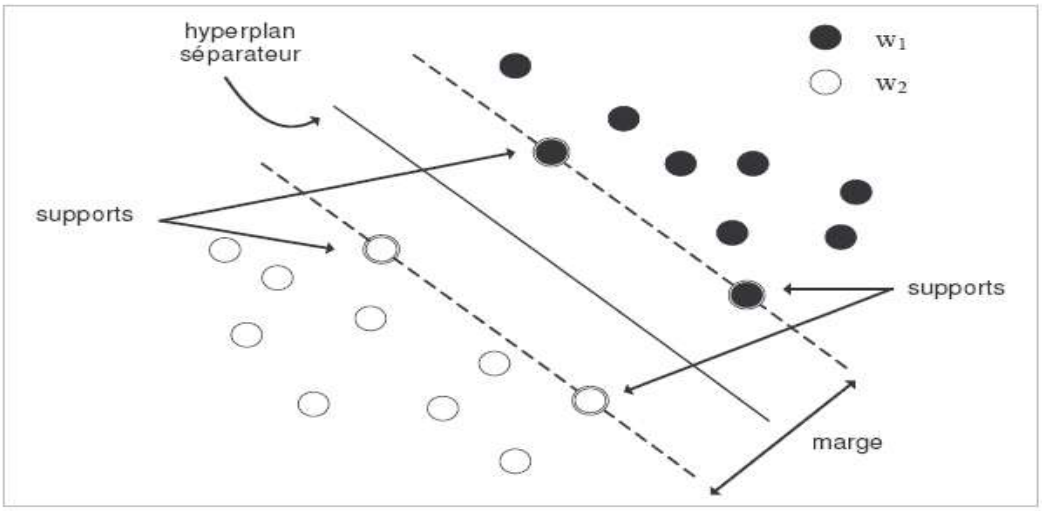


Figure III.B.1 Séparation souple par SVM

III.B.1.3 SVR

Les SVR peuvent également être mis en œuvre en situation de régression, c'est-à-dire pour l'approximation de fonctions quand Y est quantitative. Dansle cas non linéaire, le principe consiste à rechercher une estimation de la fonctionpar sa décomposition sur une base fonctionnelle.Avec l'introduction de la fonction de perte ε-insensible, le SVR a été étendu àrésoudre l'estimation de régression non linéaire. Considérant le problème de l'approximation de l'ensemblede données $G = \{(x_i, d_i\}_{i=1}^{n}$;$x_i$est le vecteur d'entrée,$d_i$est la valeur désirée et n est le nombre total de modèles de données).La fonction de régression est approximée, dans un espace de caractéristiques F, par la fonction suivante :

$$f(x) = w\varphi(x_i) + b \qquad (III.B.1)$$

où est un vecteur dans F et $\varphi(x_i)$mappe l'entrée x sur un vecteur dans F.Les coefficients a et b sont estimés en minimisant

$$R(C) = C\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} L_\varepsilon\big(d_i, f(x_i)\big) + \frac{1}{2}\|w^2\| \qquad (III.B.2)$$

$$L_\varepsilon\big(d_i, f(x)\big) = \begin{cases} |d - f(x)| \geq \varepsilon \\ 0\ autrement \end{cases} \qquad (III.B.3)$$

Dans l'équation (III.B.2), R est la fonction de risque régularisée et le premierterme $C\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} L_\varepsilon(d_i, f(x_i))$est l'erreur empirique.Ils sont mesurés par la fonction de perte ε-insensible(L_ε)donné par l'équation (III.B.3). Le deuxième terme$\frac{1}{2}\|w^2\|$est le

terme de régularisation.εest appelé la taille du tube ;il est équivalent à la précision d'approximation placée sur les points de données d'entraînement, de sorte que si la valeur prédite est dans le tube, la perte est nulle, tandis que si le point prévu est à l'extérieur du tube,la perte est l'amplitude de la différence entre la valeur prédite et le rayon ε du tube. C est le paramètre de pénalité; il détermine l'arbitrage entre le risque empirique et le terme de régularisation.Les deux C et ε sont des paramètres prescrits par l'utilisateur. Introduction deMultiplicateurs de Lagrange (a_i, a_i^*)et l'exploitation des contraintes d'optimalité conduisent à la fonction de décision donnée par

$$f(x, a_i, a_i^*) = \sum (a_i - a_i^*) K(x, x_i) + b \qquad (III.B.4)$$

Basé sur les conditions de programmation quadratique de Karush-Kuhn-Tucker (KKT)[J.C.G. Boot,1964]

III.B.1.4 SVR a Noyau

Les limite de l'approche a marge souple s'expose avec les données non linéairement séparable a tout point de l'espace, la motivation derrière l'utilisation des fonction Noyau est la possibilité de projecter les valeurs des données vers un autre espace d'une dimension supérieur ou la séparation linéaire est possible, ce qui même à utiliser ces approches pour classifier.

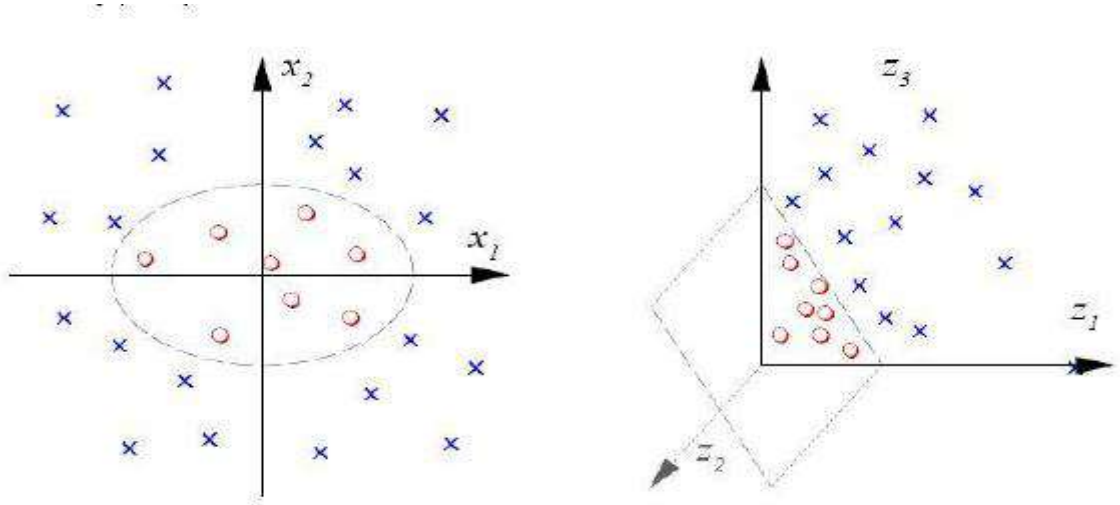


Figure III.B.2 points non linéairement séparables et leur projection vers un autre espace d'une dimension supérieur.

La projection sur un espace de dimension supérieur permet d'effectuer des opérations linéaires équivalente a des opérations non linéaires sur l'espace des entrées, cette projection est effectuée par la fonction de projection ϕ définis comme :

$$\phi: E \rightarrow F$$

$$x \rightarrow \phi(X)$$

D'où la fonction objective du problème d'optimisation sera reformulée comme :

$$Max \sum_{i=1}^{m} a_i - \frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^{m} a_i a_j y_i y_j \, \phi(x_i).\phi(x_j) \qquad (III.B.5)$$

Le produit scalaire imposé par la projection est plus complexe et très coûteux en calcul due a la grande dimension de $\boldsymbol{\phi}$, d'autres fonctions dites fonction Noyau peuvent réaliser ce calcul sans faire de projection explicite vers d'autres espaces, l'utilisation de fonction Noyau pour éviter la projection est connu sous le nom de « Noyau Trick ». [Scholkopf et All,2002]

Une fonction Noyau (noyau) est définie comme :

$$X * X \rightarrow R$$

$$K(x_i, x_j) = \phi(x_i).\phi(x_j) \qquad (III.B.6)$$

Pour remplacer la fonction de projection une fonction Noyau doit verifier le théoréme de Mercer qui énonce qu'une fonction Noyau représente le produit scalaire si elle est définie positive.

Des exemples des fonctions Noyau :

-Noyau Polynomial de degree d :

$$K(x, y) = (x.y + 1)^d \qquad (III.B.7)$$

-Noyau *Gaussian* avec longueur σ :

$$k(x, y) = exp(\frac{-||x-y||^2}{2\sigma^2}) \qquad (III.B.8)$$

-Noyau Sigmoïd avec paramétres k et θ :

$$k(x, y) = \tanh(kx.y + \theta) \qquad (III.B.9)$$

On général le choix d'un Noyau correspond a :

- Choisir une mésure de similarité pour les données.
- Choisir une représentation linéaire aux données.
- Choisir un espace de fonction pour l'apprentissage. [Scholkopf et All,2002]

Avec l'aide du Noyau trick le problème d'optimisation est formulé comme :

$$Max \sum_{i=1}^{m} a_i - \frac{1}{2} \sum_{j,i=1}^{m} a_i a_j y_i y_j K(x_i, x_j) \qquad (III.B.10)$$

$$\sum_{i=1}^{m} a_i y_i = 0$$

$$0 \leq a_i \leq C \quad i = 1 \ldots . m$$

Dans ce cas le w sera :

$$w = \sum_{j=1}^{s} a_j y_j \ \phi(x_j) \qquad (III.B.11)$$

La fonction de decision pour le test :

$$f(z) = \sum_{i=1}^{s} a_i y_i K(Z, X_i) + b \qquad (III.B.12)$$

III.B.2.a Modélisation par LS-SVR

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

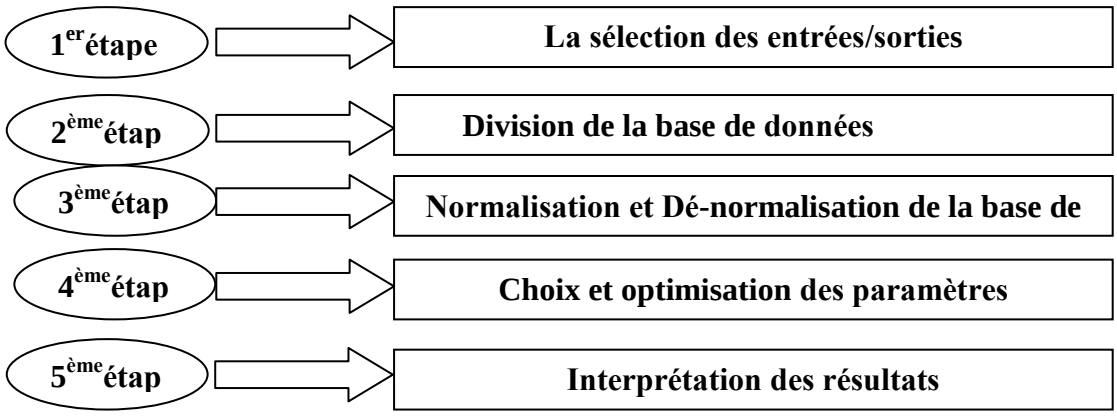


Figure III.B.3 Méthodologie de travail.

III.B.2.a.1 La sélection des entrées/sorties

Comme nous avons dit dans la contribution A, 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.

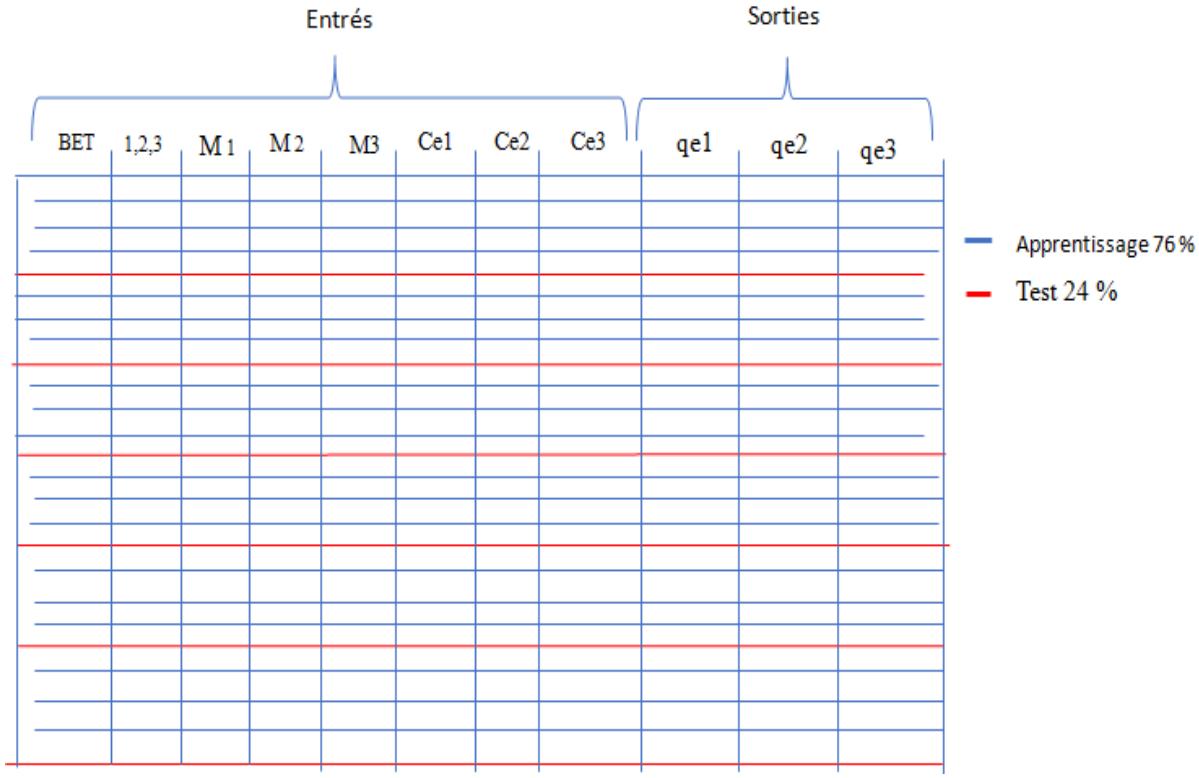


Figure III.B.4 Répartition apprentissage/test

III.B.2.a.2 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-SVR.
- Une base de test utilisée pour déterminer les performances prédictives du LS-SVR.

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

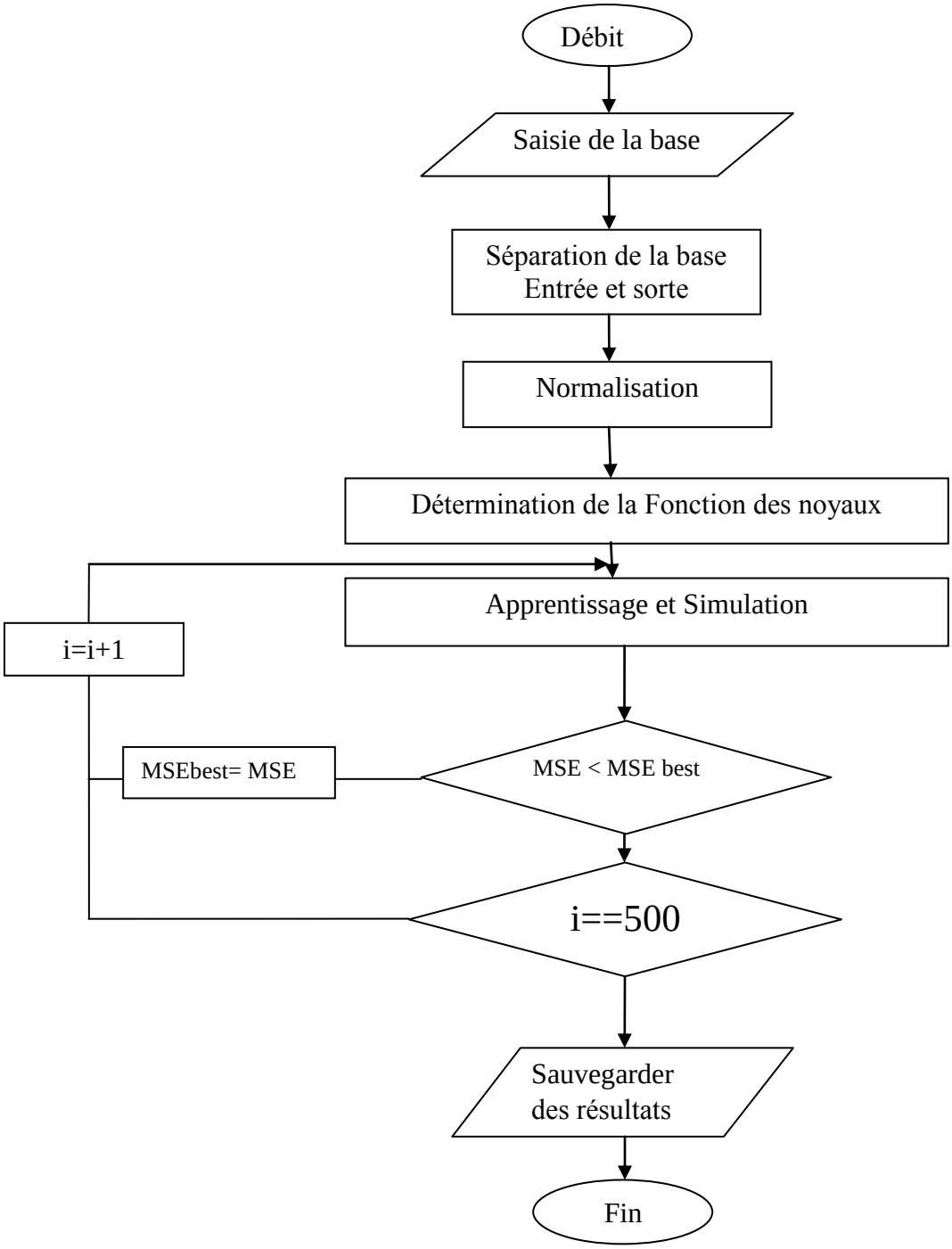


Figure III.B.5 Organigramme de conception du SVR

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 :

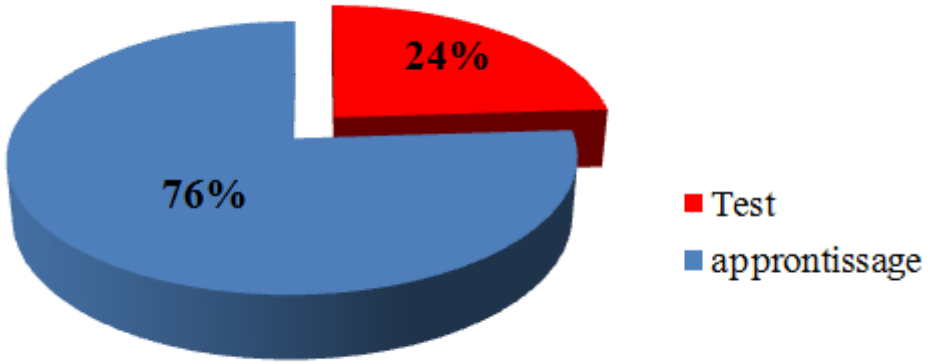


Figure III.B.6 Division finale de la base de données (LS-SVR).

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).

III.B.2.a.3 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 $X_n = \sqrt[0.59]{x}$ (III. B. 13)

b) Normalisation des sorties $y_n = \frac{2\{y-\min(y)\}}{\{\max(y)-\min(y)\}} - 1$ (III. B. 14)

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

$$y = 0.5\ (y_n + 1)(max(y) - min(y) + min(y) \quad \text{(III. B. 15)}$$

III.B.2.a.4 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 erreurde LS-SVR.

Tableau III.B.1 Fonctions des noyaux RBF Noyau.

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

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

Avec

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

$$MSE = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}}\right)^2 \qquad \text{(III. B. 17)}$$

- Le coefficient de détermination R^2 :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - y_{i_{cal}})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_{i_{exp}} - \bar{y}_{i_{exp}})^2} \qquad \text{(III. B. 18)}$$

Avec

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

III.B.2.a.5 Interprétation des résultats

Après avoir effectue 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).

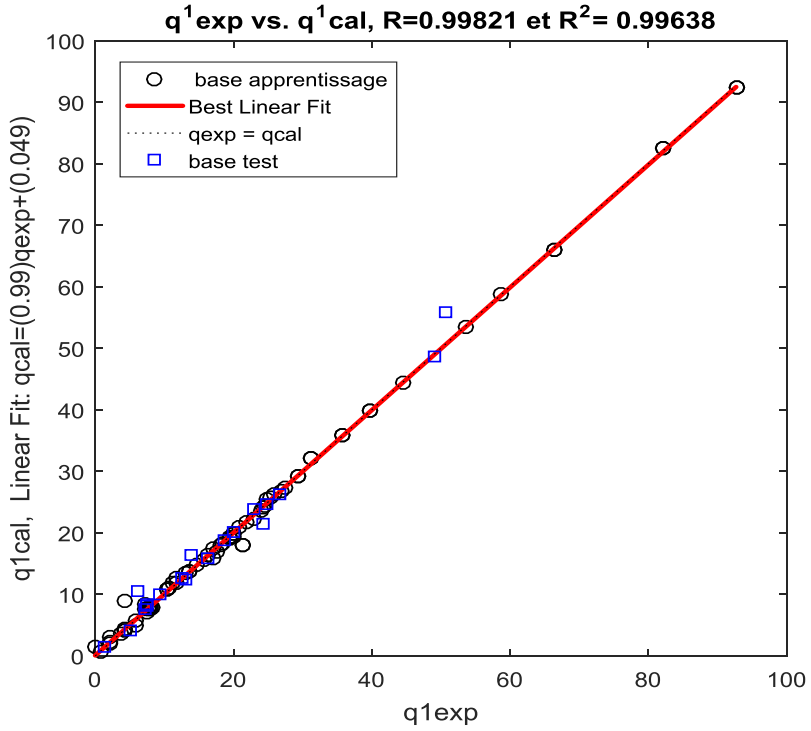


Figure III.B.7 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

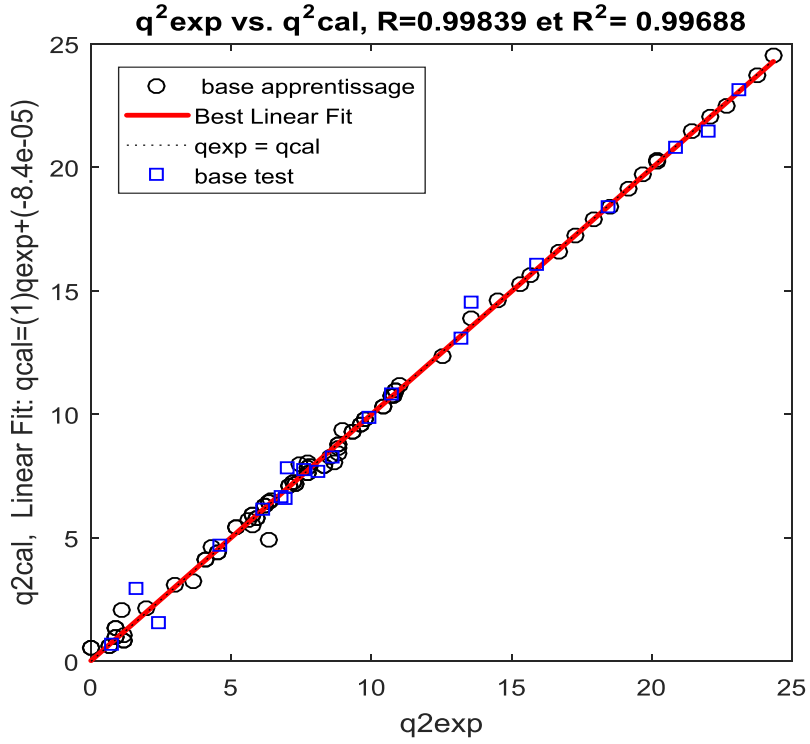


Figure III.B.8 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

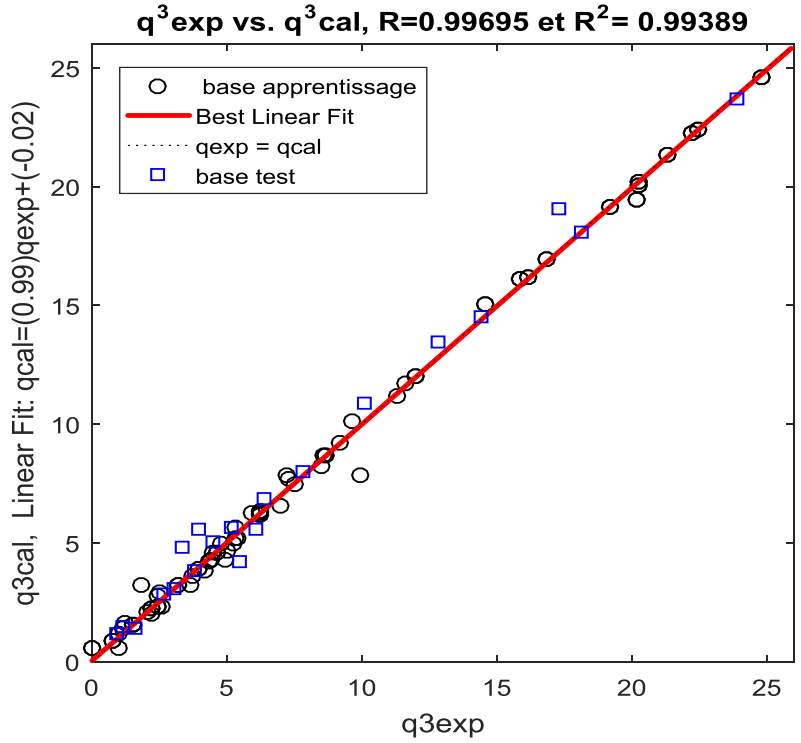


Figure III.B.9 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q3 calculée par le LS-SVR et celle expérimentale

Tableau (III.B.2) 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 (III.B.2) résume les résultats obtenus :

Tableau III.B.2 Résultats de différents types de l'erreur calculée par LS-SVR

qe / Type d'erreur	q1		q2		q3	
	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
MSE	3.3516	**1.3571**	0.2534	**0.1364**	0.6163	**0.2826**

III.B.2.b Modélisation par SVR

Dans cette parte nous avons utilise lesmême étapes précédent dela modélisation par LS-SVR.

III.B.2.b.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 SVR.

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 :

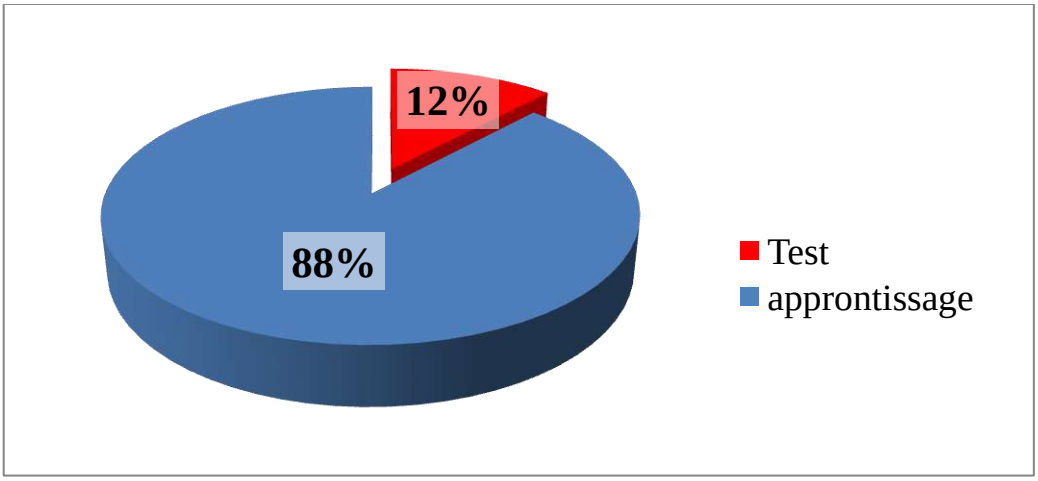


Figure III.B.10 Division finale de la base de données (SVR).

III.B.2.b.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 erreurde SVR.

III.B.2.b.3 Interprétation des résultats pour SVR

Après avoir effectue 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),

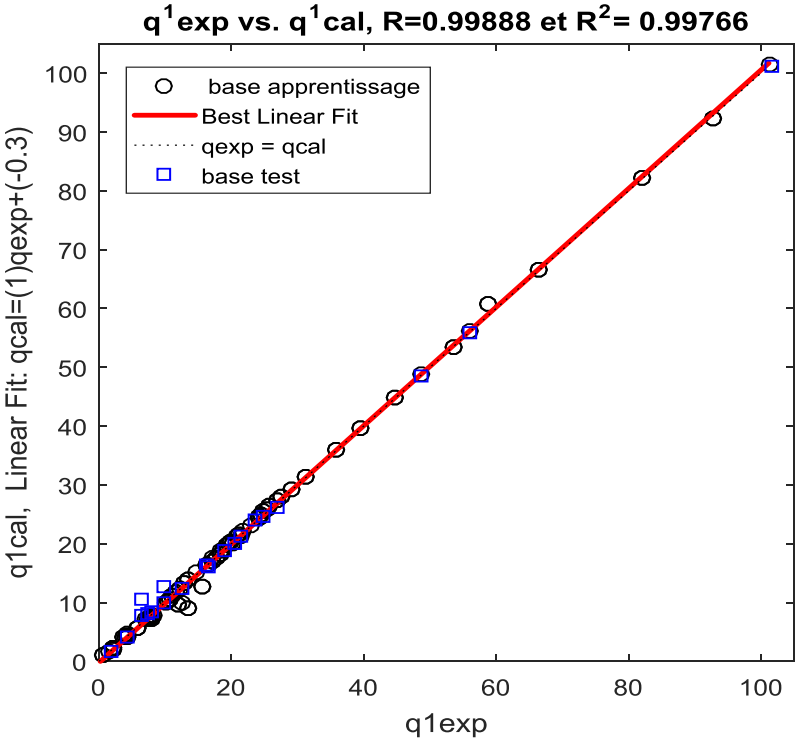


Figure III.B.11 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q1 calculée par le SVR et celle expérimentale

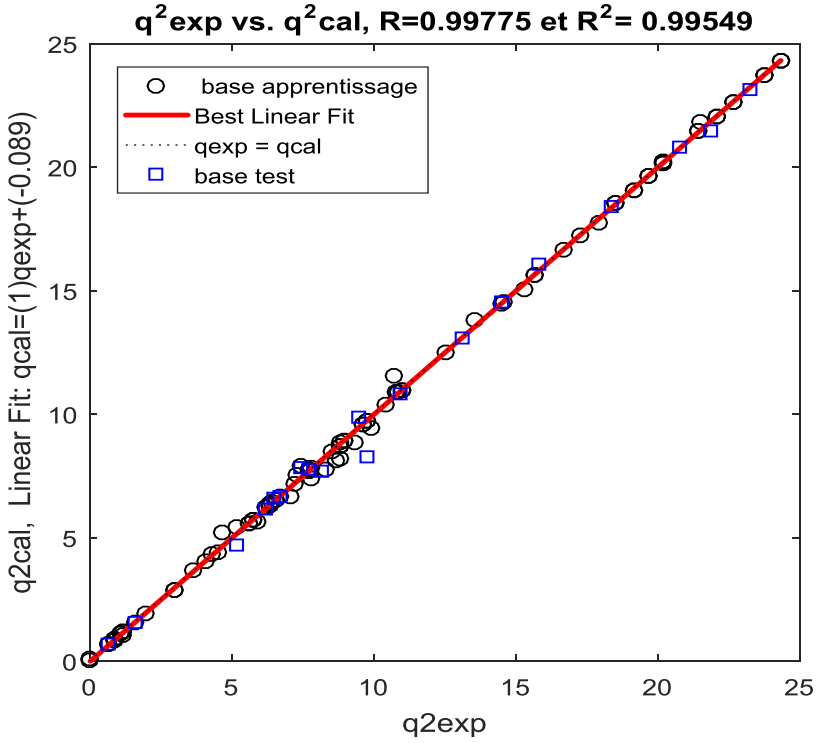


Figure III.B.12 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q2 calculée par le SVR et celle expérimentale

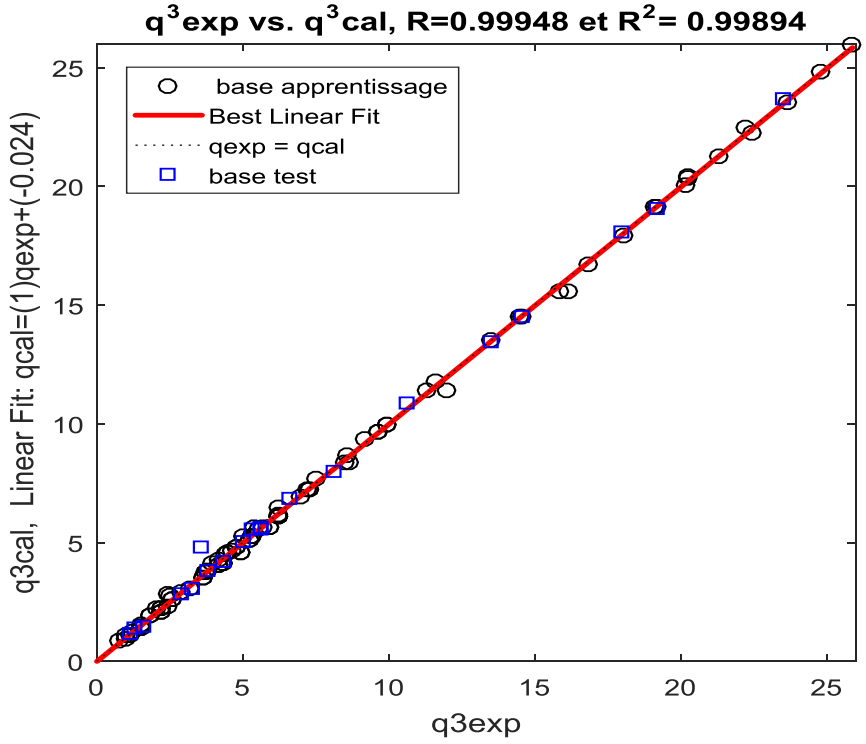


Figure III.B.13 Régression linéaire entre la quantité adsorbée q3 calculée par le SVR et celle expérimentale

Tableau (III.B.3) 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 (III.B.3) résume les résultats obtenus :

Tableau III.B.3 Résultats de différents types de l'erreur calculée par SVR

Qe / Type d'erreur	q1		q2		q3	
	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
MSE	0.2472	**0.8983**	0.1429	**0.1957**	0.0208	**0.0482**

Comparaison entre RNA, LS-SVR et SVR

Tableau (III.B.4) et la figure **(**III.B.14) représente la différence entre les résultats obtenus :

Tableau III.B.4 Comparaisons des résultats obtenu par LS-SVR, RNA et SVR

qe	LS-SVR			RNA			SVR		
Type d'erreur	q1	q2	q3	q1	q2	q3	q1	q2	q3
Coefficient de détermination R^2	0.9964	0.9969	0.9939	0.9960	0.9957	0.9958	0.9977	0.9955	0.9989
Coefficient de corrélation R	0.9982	0.9984	0.9969	0.9980	0.9979	0.9979	0.9989	0.9977	0.9995
Coefficient de régression α	0.9925	0.9987	0.9920	0.9944	1.0038	0.9995	1.0093	1.0055	0.9990
Constant b	0.0488	-0.0001	-0.0199	0.0932	-0.0489	0.0454	-0.3023	-0.0893	-0.0235
MSE	1.3571	0.1364	0.2826	1.4898	0.1780	0.1912	0.8983	0.1957	0.0482
Moyen MSE	**0.592**			**0.620**			**0.3807**		

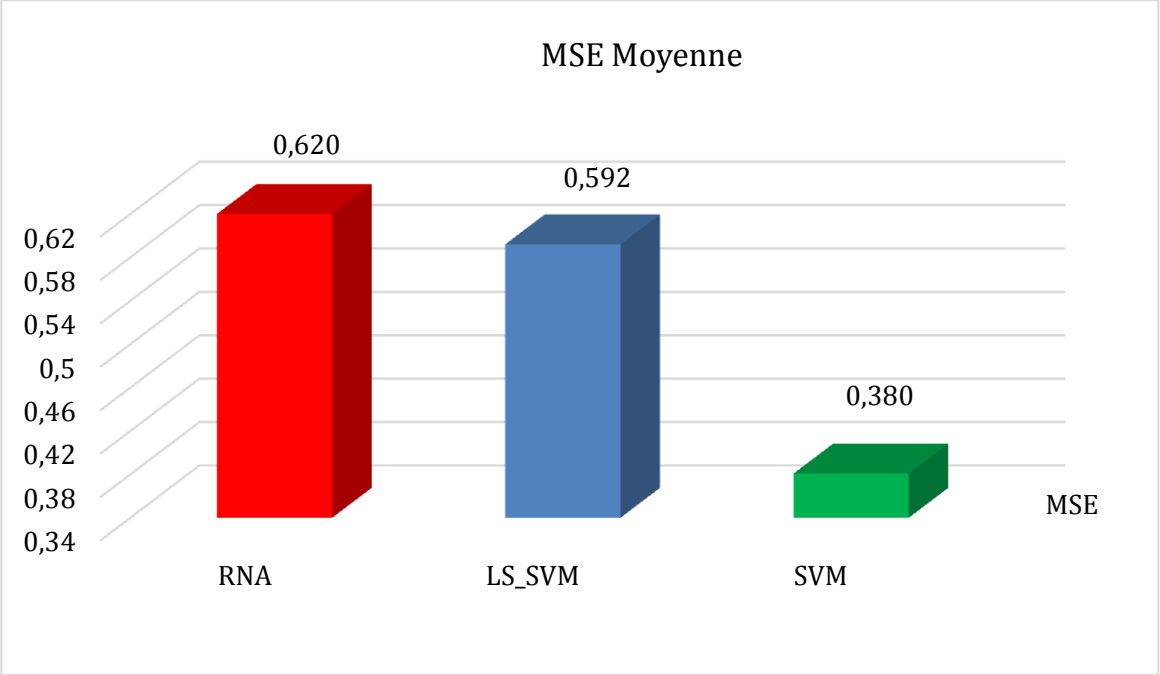


Figure III.B.14 Erreur MSE Moyenne de différentes quantités adsorbées obtenus par RNA/LS-SVR/SVR

III.B.4 Conclusion

La deuxième contribution avait pour but de modéliser un système d'adsorption ternaire des différents métaux lourds sur plusieurs adsorbants, en à utiliser les deux modèles LS-SVR, SVR

Le modèle machine à vecteur de support moins carré optimisé a été trouvé après les phases d'apprentissage, test avec un coefficient de détermination R^2= [0.9964, 0.9969, 0.9939] pour les trois sorties et une erreur quadratique moyenne (MSE)= 1.3571, 0.1364, 0.2826

Le modèle machine à vecteur support optimisé a été trouvé après les phases d'apprentissage, test avec un coefficient de détermination R^2= [0.9977, 0.9955, 0.9989] pour les trois sorties et une erreur quadratique moyenne (MSE)= 0.8983, 0.1957, 0.0482.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette étude est de modéliser le phénomène de l'adsorption d'un système multi-composants, Cette étude a été partagée en deux contributions.

Notre première contribution a porté sur la modélisation des quantités adsorbées pour un mélange tertiaire sur divers adsorbants. Au cours de cette étude nous avons varié les paramètres de RNA afin de minimiser l'erreur quadratique moyenne. Après on a fait une comparaison entre les différentes erreurs obtenues à partir de différentes architectures. D'après les résultats, on a choisi une seul couche cachée avec 6 neurones, Nous avons utilisé la fonction d'activation tangent sigmoïde avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt et nous avons obtenu un MSE= 1.4898, 0.1780, 0.1912 et R^2= 0.9960, 0.9957, 0.9958, ce qui montre la robustesse du modèle établi.

Notre deuxième contribution a porté aussi sur la modélisation des quantités adsorbées pour un mélange tertiaire sur diverses adsorbants, nous avons utilisé deux modèles (machine à vecteur de support moins carré(LS-SVR) puis machine à vecteur de sépport (SVR)). Pour ces deux modèles on a suivi les fonctions de noyaux avec une différence dans la division de la base de données pour (test, apprentissage), nous avons obtenu un MSE= 1.3571, 0.1364, 0.2826, R^2= [0.9964, 0.9969, 0.9939] pour LS-SVR et un MSE= 0.8983, 0.1957, 0.0482, R^2= 0.9977, 0.9955, 0.9989 pour SVR.

Les résultats obtenus ont montré que les trois modèles présentent de bonnes aptitudes à prédire les quantités adsorbées bien qu'une minime préférence va pour le modèle SVR.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Ammar M.Y. "mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de cinétiques réactionnelles en vue de la transposition batch/continu ", Thèse de Doctorat, (2007).

ABBAS M. "Valorisation Du Noyau D'abricot Dans La Dépollution Des Eaux", Thèse de Doctorat, (2015).

Abouarnadasse S. "l'élimination du bleu de méthylène par une argile naturelle de Taza en milieu aqueux", Int. J. Innov. Res. Adv. Eng, (2014).

ACS Monograph, Industrial alumina chemicals, 184, (1986).

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

Anju M.D, (Usman Congrès de l'association ariane), " L'autisme en 2007 paris" Décembre, (2006).

Castoldi A.F, Coccin T, Manzo L, "Neurotoxic and Molecular Effects of Methylmercury in Humans", (2009).

Argun M.E, Dursun S, Ozdemir C, Karatas M, "Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, J. of Hazardous Materials", V 141, 77-85, (2007).

ARRIS Sihem, "Etude Expérimentale de l'Elimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales", (2008).

Azzoug S, "Dialyse de donnant de solution contenant du cuivre et de l'argent l'application à la séparation CULL/AG", Thèse de Magister U.S.T.H.B Alger, (1995).

Barrer, "Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves", Academic Press,(1978).

Bishop C, **"** Neural networks for pattern recognition", Oxford University Press, (1995).

Bitam.S, Hamadache.M, Hanini.S "Prediction of therapeutic potency of tacrine derivatives as BuChE inhibitors from quantitative structure–activity relationship modelling " SAR and QSAR in Environmental Research, 29:3, 213-230,(2018).

Bernhard S, Alexander J. Smola "Learning with Kernels, Support Vector Machines, Regularization, Optimization, and Beyond", the MIT Press,(2002).

Bodek I, Lyman W, Reehl W, Rosenblatt D, "Environmental Inorganic Chemistrie: Properties, Processes and Estimation Methods.SETAC Special Publications Series", New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway, (1988).

Bougdah N,"Zone inter faciale gaz solide", (2007).

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).

Brady D, Letebele B, Duncan J.R, Rose P.D, "Bioaccumulation of heavy metals by scenedesmus, Selenastrum and chlorella algae Water", (1994).

Brierley C. L, "Biomediation of metal-contaminated surface and ground waters", J. Geomicrobiol. 201-223, (1991).

Brignon J. M, Malherbe L, Soleille S, "Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau", Fiches de données technico-économiques, Rapport final, INERIS DRC-MECO-. 2004-59520, (2005).

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

Cherifi H, Hanini S, Bentahar F, "Adsorption of phenol from wastewater using vegetal cords as a new adsorbent", Desalination, (2009).

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

Chouchane T, Chouchan S, Boukari A, Mesalhi A, "Adsorption d'un mélange binaire plomb -nickel par le kaolin", J. Mater. Environ. Sc, (2015).

Clarkson et Magos, Comments on the article, "the toxicology of mercury and its chemical compounds", (2006).

Clausse M, "étude d'un procédé d'adsorption TSA (Température Swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects", Thèse Dr, Université Libre de Bruxelles, Belgique, (2006).

Desjardins R, "Le traitement des eaux", 2éme Edition revue et améliorée, Édition de l'École Polytechnique de Montréal, (1990).

Diard P, "Étude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations D'épuration. Mise en œuvre d'un procédé de Biosorption à contre-courant", Thèse de Doctorat De l'INSA Lyon. France, (1996).

Djeffal A, "Utilisation des méthodes support vector machine(SVM) dans l'analyse des bases de données", Thèse de Doctorat. Université de biskra, (2012).

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

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

Eckenfelder W. W, "Gestion des Eaux Usées Urbaines et Industrielles Tec & Doc", Edition (1982).

Emsley J, "Les éléments chimiques, 2éme Edition POLYTECH", (1993).

Ettlili N, "Procédé d'adsorption avec régénération électrique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion", Thèse Dr, Institut National Polytechnique de Lorraine, France, (2008).

Farida T, "Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales", Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara Boumerdes, Algérie, (2007).

Fei Qin, Bei Wen, Xiao-Quan Shan, Ya-Ning Xie, Tao Liu, Shu-Zhen Zhang, Shahamat U. Khan, "Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat", (2005).

Fiani, "Adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, Modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur", INPG-EMSE. Saint-Etienne. France, (2000).

Fourest E, "Étude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés", Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France. (1993).

Freundlich H.M, "over the adsorption in solution, J. Phy. Chem", V 57, 385-470, (1906).

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).

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).

Giles C.H, Macewan T.H, Smith D, "Journal of Chemical Society", Part XI 3973-3993, (1960).

Goudeau J. C, "Valorisation énergique de la biomasse traitements thermiques perspectives et limites", 2éme Séminaire National sur la chimie Université d'Oran 18-20 recueil des séminaires. Novembre, (1985).

Guibal E, Roulph Ch, "Fixation de l'uranium par un champignon filamenteux : Application au traitement d'effluents faiblement charges", Journal Français d'Hydrologie.229-240, (1990).

Hafida B, "Étude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants", Mémoire de Magister, Université du 20 août 1955 Skikda, Algérie, (2008).

Halsey G.D, "The role of surface heterogeneity", Advances Catalysis, 259- 269, (1952).

Hammada Malika, "Évaluation de la qualité des rejets liquides de trois industries de la wilaya de Constantine", (2017).

Hebb D.O, "The organisation of behavior", Wiley, New-york, (1949).

Hemati M, "notes de cours de l'adsorption industrielle", (2009).

Hemsas S, "contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorises, étude dynamique", Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès, (2008).

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

Ho Y.S , "Citation review of lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions", Scientometrics, (2004).

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

Jain M, Garg V. K, Kadirvelu K, Sillanpa M, "Adsorption of heavy metals from multi-metal aqueous solution by sunflower plant biomass-based carbons", (2015).

J.C.G. Boot," Quadratic Programming: Algorithms, Anomalies, Applications", North-Holland, Amsterdam, 1964.

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

Kadirvelu K, Goel J, Rajagopal C, "Sorption of lead, mercury and cadmium ions in multi-component system using carbon aerogel as adsorbent", Hazard J, Mater.153,502–507, (2008).

Kaikake K, Hoaki K, Sunada H, Dhakal R. P, Baba Y, (Removal characteristics of metal ions using degreased coffee beans: Adsorption equilibrium of Cd (II), Bioressource Technology), V 98,2787-2791, (2007).

Kalbermatten J.M, "Contribution à l'étude de l'adsorption dynamique et de la désorption sélective d'un mélange binaire de gaz". Thèse Dr, École Polytechnique Fédérale de Zurich, Suisse, (1953).

Koller E, "Génie chimique, Aide-mémoire", (2005).

Laidi Maamar, Salah Hanini, "Les Réseaux de Neurones Artificiels dans le Transfert de Masse: Estimation du Coefficient de Diffusion Moléculaire Apparent dans un Milieu Poreux Anisotrope bois", French Edition, (2012).

Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, Journal Am. Chem. Soc", V 40, 1361-1403, (1918).

Le Coarer D.J, "EDP Sciences - Collection : Grenoble Sciences - 3^{e}édition ", janvier, (2003).

Leviel R, "Mémento Technique de l'Eau", Edition, (1989).

Lidsky T.I, Schneider J.S, "Lead neurotoxicity in children: basic mechanisms and clinical correlates", (2003).

Limousin G, Gaudet J.P, Charlet L, Szenknet S, Barthese V, Krimissa M. "Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry", V22 249-275, (2007).

Mardini F, et Al, "Étude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organique naturelles", Thèse Dr, Université de Poitiers, France, (2006).

Marsteau S, "Traitement des gaz dangereux captés sur les lieux de travail", Inst. Natl. Rech. Sécurité, (2006).

MCCulloch W, Pitts W, "les recherches menées dans le domaine du connexionnisme ont démarré avec la présentation d'un modèle simplifié de neurone biologique communément appelé neurone formel", (1943).

Mergler D, Anderson H.A, Chan L.H, Mahaffey K.R, Murray M, Sakamoto M, Stern A.H, "Panel on Health Risks and Toxicological Effects of Methylmercury", (2007).

Minsky M, Papert S, Perceptrons, "an introduction to computational geometry, MIT Press, expanded edition", (1988).

Mohan D, Singh K.P, "Single and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse-an agricultural waste, Water Research", 36 2304-2318, (2002).

Moreno-castilla C, "Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbon materialsà", 42.83.94, Available online at www.sciance direct.com, (2004).

Mullen M. D, Wolf D.C, Ferris F.G, Beveridge T.J, Flemming C.A, Bailey G.W, "Bacterial sorption of heavy metals, Applied and Environmental Microbiology", 55,3143-3149, (1989).

Nabil B, "Étude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite", Mémoire de Magister, Université 20 Aout 55, Skikda, Algérie, (2007).

Nadia B, "Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Élimination du diclofénac", Mémoire de Magister, Université Ferhat Abbas- Sétif-1, Algérie, (2014).

Naidja L, "Élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption", Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Algérie, (2010).

Nouacer S, "Application des tiges de dattes dans l'adsorption de métaux toxiques de l'eau", Thèse du Doctorat, Université badji mokhtar - annaba, (2015).

Nouara Y, "Étude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif", Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi ouzou, Algérie, (2012).

Oehme Ch, "Les échangeurs d'ions dans le recyclage des eaux de rinçage de Galvanoplastie", Ed Oberfläche-Surface, Lewatit. n°6, (1971).

Othmer K. "Encyclopaedia of ChemicalTechnology", 4e éd, vol. 15, New York, Wiley Interscience Publ, 69-157, (1995).

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

Picot G, Heisz A, Jackson A, "Winners and Losers in the Labour Market of the 1990s", Statistique Canada, Catalogue n^{01}1F0019-184. DRHC Actuaire en chef, (2002).

Piyasak Jeatrakul, Enhancing Ph.D, "Classification Performance over Noise and Imbalanced Data Problems", thesis, Murdoch University, March, (2012).

Pollard D, "central limit theorem for empirical processes", Journal of the Australian mathematical society, A33, (1982).

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).

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

Rumelhart D. E, Clelland M.C, "Parallel Distributed Processing: Exploration in the MicroStructure of Cognition", MIT Press, Cambridge, (1986).

Saiful islam M, Fauzia Akhter, Rezina Laz, Selina Parween, "Oviposition preference of callosobruchus maculatus (f) to common pulses and potentiality of triflumuron as their protectant", (2007).

Schoeters G, Elly Den Hond, Moniek Zuurbier, Janna G Koppe, "Cadmium and children: Exposure and health effects", (2006).

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

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).

Smola A, Vapnik V, Golowich S, "Support Vector Method for Function Approximation, Regression Estimation, and Signal Processingà", Submitted ton Advances in Neural Information Processing Systems, (1996).

Soror W, Dekhil, Zaibet M, "Traitement des eaux usées urbaines par boues activées au niveau de la ville de Bordj Bou Arreridj en Algérie effectué par la station d'épuration des eaux usées ONA", Université Mohamed El Bachir Elibrahimi - Master de chimie et microbiologie de l'eau, (2013).

Steve R, "Support Vector Machines for Classification and Regression", University of Southampton, (1998).

Tarras-Wahlberg N.H, Flachier A, Lanec S.N, Sangforsd O, "Environmental impacts and metal exposure of aquatic ecosystems in rivers contaminated by small scale gold mining: the Puyango River basin, southern Ecuador", (2001).

Taty-Costodes V.C, Fauduet H, Porte, C, Delacroix A, "Removal of Cd (II) and Pb (II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of Pinus sylvestris", Hazard J, Mater, (2003).

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

Touileb F, "Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants aident par les bentonites locales", Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara, boumerdes, (2007).

Uverneuil D, Fnouille B, Chaffot C, "Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents", Edition LVOISIER, (1997).

Wante J, "Métaux Lourds Délicate Epuration", Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. 87-91, (1995).

Weber W.J, Chin Y.P, "Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids I: a predictive thermodynamic humic substance-organic solute interaction model", Envir. Sci. Technol., 23, (1989).

Wu F.C, Tseng R.L, Juang R.S "Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ion on chitosane Water Research ", V 35, 613-618, (2001).

Zhua Yehua, Hua Jun, Wang Jianlong, "Competitive adsorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) onto xanthate-modified magnetic chitosan", (2012).