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

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

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Présentée par :
Mr. EL BEY Abdelmadjid

Pour l'obtention du titre de Docteur en Sciences

Spécialité : Génie des procédés

Thème

ETUDE ET MODELISATION DE L'ADSORPTION COMPETITIVE

Soutenue le 10/03/2021 devant le jury composé de :

M. BOUMAHDI Mouloud	Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Président
Mme HENINI Ghania	Professeur, Université de Chlef	Examinatrice
M. YKHLEF Laidani	Maitre de Conférences A, Université de Chlef	Examinateur
M. AZIZI Ahmed	Maitre de Conférences A, Université de Laghouat	Examinateur
M. LAIDI Maamar	Maitre de Conférences A, Université de Médéa	Directeur de thèse
M. HANINI Salah	Professeur, Université de Médéa	Co-Directeur de thèse

Remerciements

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

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

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

Mes remerciements les plus sincères vont aussi à Monsieur **BOUMAHDI Mouloud**, *Maître de Conférences (A) à l'université de Médéa, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

Mes vifs remerciements vont à Madame **HENINI Ghania**, *Professeur à l'université de Chlef, d'avoir accepté d'examiner ce travail, je suis très honoré de sa présence parmi le jury de cette thèse.*

Je tiens à remercier vivement Monsieur **YKHLEF Laidani**, *Maître de Conférences (A) à l'université de Chlef, d'avoir accepté d'examiner ce travail, je suis très honoré de sa présence parmi le jury de cette thèse.*

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur **AZIZI Ahmed**, *Maître de Conférences (A) à l'université de Laghouat, d'avoir accepté d'examiner ce travail, je suis très honoré de sa présence parmi le jury de cette thèse.*

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

EL BEY Abdelmadjid

Dédicaces

Je dédie ce travail ***A*** *mes chers parents,*

A *ma femme,*

A *ma fille : Maria,*

A *mes frères et à mes sœurs,*

A *ma famille et ma belle-famille,*

A *mes collègues au Université Dr. Yahia Farès de Médéa*

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

El bey Abdelmadjid

الملخص : دراسة ونمذجة الامتزاز التنافسي

في هذه الدراسة قمنا بنمذجة ظاهرة الامتزاز التنافسي لمكونات مختلفة من اجل التنبؤ بالكمية الممتصة لكل مركب.
تجمع هذه الدراسة بين ثلاث مساهمات، يتمثل أولها في إنشاء نموذج عصبي قادر على التنبؤ بالكميات الممتصة من الأصباغ لنظام ثلاثي. اظهرت النتائج أن الشبكة العصبية الثابتة المحسنة لها بنية عصبية (9-11-4-3) لطبقة الدخول والطبقة المخفية الأولى والطبقة المخفية الثانية وطبقة الخروج على التوالي. الشبكة العصبية الثابتة المحسنة تستنسخ البيانات التجريبية المستمدة من المراجع بدقة جيدة جدًا: متوسط الخطأ التربيعي MSE =0.3682 ومعامل الارتباطR^2 =0.9998 ، وتؤكد هذه النتائج متانة النموذج العصبي الراسخ.

في المساهمة الثانية قمنا بنمذجة ظاهرة الامتزاز التنافسي للمركبات العضوية لنظام ثلاثي من أجل التنبؤ بالكمية الممتصة، باستخدام طريقة تعتمد على الذكاء الاصطناعي. تمت برمجة هذه الطريقة باستخدام برنامج MATLAB. أظهرت النتائج أن الشبكة العصبية الثابتة المحسّنة لها بنية عصبية {5-9-3} لطبقة الدخول والطبقة المخفية وطبقة الخروج على التوالي. نموذج RNA دقيق ومستقر وسريع حيث حصلنا على متوسط الخطأ التربيعي MSE =0.52 .

من نفس المنظور، تتمثل المساهمة الثالثة في إجراء دراسة مقارنة بين نموذجين تم اقتراحهما من طرفنا للامتصاص التنافسي وتسعة نماذج مقترحة في المراجع. اظهرت النتائج أن نموذجFreundelich والنموذج المقترح 1 هما الأنسب لوصف حركية ظاهرة الامتزاز التنافسي للنظام المختار، والتي تم تفسيرها من خلال الحد الأدنى لمتوسط الخطأ النسبي المطلق14.94٪ AARD=و 17.56٪ ومعامل الانحدارR = 0.8174 و 0.8009 على التوالي.
الكلمات المفتاحية: امتزاز متعدد المكونات، الشبكات العصبونية الاصطناعية، نمذجة، ملونات، المكونات العضوية ة معادن ثقيلة.

Résumé : Etude et modélisation de l'adsorption compétitive.

Dans cette étude, nous avons modélisé le phénomène d'adsorption compétitive pour différents composés afin de prédire la quantité adsorbée de chaque constituant.

Cette étude regroupe trois contributions dont la première consiste à établir un modèle neuronale capable de prédire les quantités adsorbées des colorants pour un système ternaire. Les résultats montrent que le réseau de neurones statiques optimisé (RNSO) a une architecture de neurones (9-11-4-3) pour la couche d'entrée, la première couche cachée, la deuxième couche cachée et la couche de sortie respectivement. Le RNSO reproduit fidèlement les données expérimentales tirées de la littérature avec une très bonne précision : une erreur quadratique moyenne MSE = 0.3682 et un coefficient de corrélation R^2 = 0.9998, ces résultats confirme la robustesse du modèle neuronal établi.

Dans la deuxième contribution nous avons modélisé le phénomène de l'adsorption compétitive des composés organiques pour un système ternaire afin de prédire la quantité adsorbée, en utilisant une méthode basée sur l'intelligence artificielle. Cette méthode a été programmée en utilisant le logiciel MATLAB. Les résultats montrent que le réseau de neurone statiques optimisé (RNSO) a une architecture de neurones {5-9-3} pour la couche d'entrée, couche cachée et la couche de sortie respectivement. Le modèle RNSO est précis, stable et rapide où nous avons obtenu une erreur quadratique moyenne MSE = 0,52.

Dans la même perspective, La troisième contribution consiste à faire une étude comparative entre deux modèles proposés de l'adsorption compétitive et neuf modèles proposés dans littérature. Les résultats montrent que le modèle de Freundelich et le modèle proposé 1 sont les plus appropriés à décrire la cinétique de phénomène de l'adsorption compétitive de système sélectionné, ce qui a été expliqué par une erreur absolue relative moyenne minimale AARD = 14.94% et 17.56% et un coefficient de régression R = 0.8174 et 0.8009 respectivement.

Mots clés : Adsorption compétitive, Réseaux de neurones artificiels, Modélisation, Colorants, composés organiques.

Abstract : Study and modeling of competitive adsorption.

In this study, we modeled the competitive adsorption phenomenon for different compounds in order to predict the adsorbed amount of each component.

This study brings together three contributions, the first of which consists in establishing a neuronal model capable of predicting the adsorbed quantities of dyes for a ternary system. The results show that the optimized static neural network (OSNN) has the architecture of (9-11-4-3) for the input layer, the first hidden layer, the second hidden layer and the output layer respectively. The OSNN reproduces the experimental data drawn from the literature with very good precision: a mean square error MSE = 0.3682 and a correlation coefficient R2 = 0.9998, these results confirm the robustness of the established neural model.

In the second contribution we modeled the phenomenon of competitive adsorption of organic compounds for a ternary system in order to predict the amount adsorbed, using a method based on artificial intelligence. This method was programmed using MATLAB software. The results show that the Optimized Static Neural Network (OSNN) has the structure of {5-9-3} for the input layer, hidden layer and output layer respectively. The OSNN model is precise, stable and fast where we obtained a mean squared error MSE = 0.52.

In the same perspective, the third contribution consists in carrying out a comparative study between two proposed models and nine models proposed in the literature to describe the competitive adsorption. Results show that the Freundelich model and the proposed model 1 are the most appropriate to describe the kinetics of the competitive adsorption phenomenon of the selected system, which was explained by a minimum mean relative absolute error AARD = 14.94% and 17.56 % and a regression coefficient R = 0.8174 and 0.8009 respectively.

Keywords: Competitive adsorption, Artificial neural network, Modeling, dyes, organic compounds.

Sommaire

Sommaire I
Abréviation I
Liste des figures II
Liste des tableaux X

Introduction générale 1

I. Généralité sur la pollution **3**
I.1. Introduction 3
I.2. Définition 3
I.3. Les origines de pollution 3
I.3.1. Origine naturel 3
I.3.2. Origine urbaine 3
I.3.3. Origine industrielle 4
I.3.4. Origine agricole 4
I.4. Les principaux types des polluants 4
I.4.1. Les colorants 4
I.4.1.1. Définition des colorants 4
I.4.1.2. Les colorants naturels 5
I.4.1.2.1. Les colorants d'origine minérale 5
I.4.1.2.2. Les colorants d'origine organique 5
a) les colorants d'origine végétale 5
b) les colorants d'origine animale 5
I.4.1.3. Les colorants synthétiques 6
I.4.1.4. Classification des colorants 6
I.4.1.4.1. Classification chimique 6
Les colorants azoïques 6
Les colorants anthraquinoniques 7
Les colorants indigoïdes 7
Les colorants xanthènes 7
Les phtalocyanines 7
Les colorants nitrés et nitrosés 8
Les colorants triphénylméthanes 8
I.4.1.4.2. Classification tinctoriale 8
Les colorants acides ou anioniques 9
Les colorants basiques ou cationiques 9

Les colorants développés ou azoïques insolubles 9
Les colorants de cuve 9
Les colorants réactifs 10
Les colorants directs 10
Les colorants à mordants 10
Les colorants dispersés 11
I.4.1.5. Utilisation et application des colorants 11
I.4.1.6. Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement 11
I.4.1.7. Réglementation 12
I.4.2. Métaux lourds 13
I.4.2.1. Introduction 13
I.4.2.2. Les sources des métaux lourds 13
I.4.2.3. Les rejets des métaux lourds dans l'eau 14
I.4.2.4. Toxicité des métaux lourds 14
I.4.2.5. Normes et réglementation 15
I.4.3. Les composés organiques 15
I.4.3.1. Introduction 15
I.4.3.2. Les principaux polluant organiques 16
I.4.3.2.1. Les phénols 16
I.4.3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) 16
I.4.3.2.3. Les pesticides 16
I.4.3.3. Les normes 17
I.5. Méthodes conventionnels de traitement des eaux polluées 17
I.5.1. Méthodes biologiques 18
I.5.2. Méthodes physiques 18
I.5.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux 18
I.5.2.2. Filtration sur membrane 18
I.5.3. Méthodes physico-chimiques : Coagulation – Floculation 18
I.5.4. Méthodes chimiques 18
I.6. Conclusion 19
II. Généralité sur l'adsorption 20
II.1. Introduction 20
II.2. Définition de l'adsorption 20
II.3. Les types d'adsorption 21
II.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption) 21

II.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption) 21
II.4. Description du mécanisme d'adsorption 22
II.5. Cinétiques d'adsorption 23
II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre 23
II.5.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre 24
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire 24
II.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption 25
II.6.1.1. Surface spécifique 25
II.6.1.2. Porosité 25
II.6.1.3. Nature de l'adsorbat 25
II.6.1.4. Polarité 25
II.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat 25
II.6.2.1. pH 25
II.6.2.2. Température 26
II.7. Isothermes d'adsorption mono-soluté 26
II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption 26
II.7.1.1 Isotherme de type S 26
II.7.1.2 Isotherme de type L 26
II.7.1.3 Isotherme de type H 27
II.7.1.4 Isotherme de type C 27
II.7.2. Modélisations des isothermes d'adsorption mono-soluté 27
II.7.2.1. Modèle de lingmuir 27
II.7.2.2. Modèle de freundlich 28
II.7.2.3. Isotherme de Temkin 29
II.7.2.4. Autres modèles d'adsorption mono-soluté 29
II.8. Isothermes d'adsorption multi-soluté 30
II.8.1. Types d'isothermes multi-soluté 30
II.8.2. Modélisation des isothermes d'équilibre multi-soluté 31
II.8.2.1. Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés 31
II.7.2.1.1. Modèle de Freundlich étendu 31
II.8.2.1.2. Modèle de Langmuir généralisé 31
II.8.2.1.3. Modèles étendus pour toutes isothermes 32
II.8.2.2. Modèles pour l'adsorption compétitive 32
II.8.2.2.1. Modèles « IAST » 32
II.9. Les principaux adsorbants 33

II.9.1. Charbons actifs 34
II.9.2. Zéolites 34
II.9.3. Alumines activées 34
II.9.4. Gels de silice 34
II.9.5. Adsorbants à base de polymères 34
II.10. Conclusion 35
III.1. Réseaux de neurones artificiel 36
III.1.1. Introduction 36
III.1.2. Historique 36
III.1.3. Neurone biologique 37
III.1.3.1. Anatomie de neurone 37
III.1.4. Neurone formel 38
III.1.4.1. Entrées "Xi" 39
III.1.4.2. Poids synaptiques "Wi" 39
III.1.4.3. Seuil "θ" 39
III.1.4.4. Fonctions d'activation d'un neurone formel 39
III.1.4.4.1 Fonction binaire a seuil 39
III.1.4.4.2. Fonction identité 40
III.1.4.4.3. Fonction linéaire à seuil 40
III.1.4.4.4. Fonction continue non linéaire 41
III.1.4.4.5. Fonction Gaussienne 42
III.1.4.5. Sortie du neurone "S" 42
III.1.5. Réseau de neurones formels (RNA) 43
III.1.5.1. Typologies de réseau de neurone artificiel 43
III.1.5.2. Classification des réseaux de neurones 44
III.1.5.2.1. Réseaux de neurones statiques (réseaux non bouclés) 44
III.1.5.2.2. Réseaux de neurones dynamiques ou réseaux bouclés (ou récurrents) 45
III.1.5.3. Type d'apprentissage 45
III.1.5.3.1 Apprentissage supervisé 45
III.1.5.3.2. Apprentissages non supervisé 46
III.1.5.4. Méthode de la rétro propagation du gradient (RPG) 46
III.1.5.4.1. La théorie de l'algorithme d'optimisation de la rétro propagation du gradient 46
III.1.5.4.2. Réseaux de neurones monocouches (perceptron) 47
III.1.5.4.3. Réseaux de neurones multicouches 48
III.1.5.5. Variantes de l'algorithme de rétropropagation 49

III.2. Modélisation (optimisation) des Modèles d'adsorption 50
III.2.1. Introduction 50
III.2.2. Formulation du problème d'optimisation 50
III.2.3. Classification des problèmes d'optimisation 51
III.2.3.1. Méthode déterministes 51
III.2.3.2. Méthodes stochastiques 51
III.2.4. Algorithme génétique 52
III.2.4.1. Introduction 52
III.2.4.2. Définitions de base des algorithmes génétiques 53
III.2.4.3. Fonctionnement des algorithmes génétiques 53
III.2.4.3.1. Le codage 54
III.2.4.3.2. Génération de la population initiale 54
III.2.4.3.3. La fonction d'adaptation 54
III.2.4.3.4. Les opérateurs de reproduction 54
III.2.4.3.4.1. Sélection 54
La roulette 55
Le tournoi 55
III.2.4.3.4.2. Le Croisement ou crossover 55
III.2.4.3.4.3. La mutation 56
III.2.4.3.5. L'élitisme 56
III.2.4.3.5. Critères d'arrêt 56
III.2.4.2. Algorithme d'optimisation par ajustement des courbes des moindres carrés (Lsqcurve fit) 56
III.2.5. Conclusion 57
Contribution 1. Modélisation de l'adsorption compétitive des colorants à l'aide de réseaux de neurones 59
IV.1.1. Introduction 59
IV.1.2. Méthodologie de modélisation par RNA 59
IV.1.2.1. Collection de la base de données 61
IV. 1.2.2. Choix des entrées et des sorties 67
IV. 1.2.3 Préparation de la base de données 67
IV.1.2.4. Normalisation et de-normalisation des données 68
IV.1.2.5. Apprentissage du réseau de neurone artificiel 68
IV.1.3. Résultats et discussion 69
IV.1.3.1. Choix des paramètres de RNA 69
IV. 1.3.2. Concept du réseau de neurones de type rétro-propagation (RN-RP) 70
IV.1.3.3. Nombre de couches cachées 71

IV. 1.3.4. Interprétation des résultats 72

IV.1.4. La formule de RNA optimisé 74

IV.1.5. Interface graphique 75

IV.1.6. Conclusion 75

Contribution 2. Modélisation de l'adsorption compétitive des polluants organiques à l'aide de réseaux de neurones 77

IV.2.1. Introduction 77

IV.2.2. Méthodologie de modélisation par RNA 77

IV.2.2.1. Préparation de la base des données 78

IV. 2.2.2. Choix des entrées et des sorties 80

IV. 2.2.3. Normalisation des données 81

IV.2.2.4. Chois des paramètres de RNA 81

IV.2.3. Interprétation des résultats 82

IV.2.4. La formule de RNA optimisé 86

IV.2.5. Interface graphique 87

IV.2.6. Conclusion 88

Contribution 3. Modélisation de l'adsorption compétitive des métaux lourds à l'aide des modèles empiriques 89

IV.3.1. Introduction 89

IV.3.2. Méthodologie de modélisation par les modèles empiriques 89

IV.3.2.1. Proposition des modèles 89

IV.3.2.2. Les méthodes d'optimisation 90

IV.3.2.3. Collection de la base de données 91

IV.3.3. Résultats et discussion 92

IV.3.3.1. Les paramètres des algorithmes d'optimisation 92

IV.3.3.2. Comparaison entre les meilleures isothermes d'adsorption 102

IV.3.4. Conclusion 105

Conclusion générale 106

Abréviations

AARD : Erreur Absolue Relative Moyenne.

AB 92: Acide Blue 92.

ABE : Acetone Butanol Ethanol.

BRBP : L'optimisation de Levenberg-Marquardt.

DG 6: Direct Green 6.

DR 31 : Direct Red 31.

EQM : Erreur Quadratique Moyenne.

FFNN : Feed Forward Neuronal Network.

IAST : Théorique de la Solution Adsorbée Idéale.

GPN : Nano architecture de polymère Gemini.

MES : Matières en suspension.

MSE : Erreur Quadratique Moyenne.

PMC : Perceptron multicouche.

RBF : Radial Basis Function.

RNA : Réseaux de Neurone Artificiel.

U.I.C.P.A : Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée.

USB : Unités Structurales de Base.

Nomenclatures et symboles

a_{ij} : le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

B : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant (L/mg).

b_i : les paramètres de l'isotherme mono-soluté du modèle de Langmuir en corps pur.

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

K : Constante de Freundlich (L/g).

k_1 : Constant de vitesse du premier ordre (min^{-1}).

k_2 : Constante de vitesse apparente du second degré (g $mol^{-1}min^{-1}$).

Ki: est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (g/g.$mn^{1/2}$).

$k_{F,i}$ et n_i : le coefficient de l'isotherme mono-soluté de Freundlich de l'espèce i.

m : La masse d'adsorbant (g).

n : le nombre de constituant dans le mélange.

q_e : Les quantités du polluant adsorbés à l'équilibre (g/g).

q_t : Les quantités du polluant adsorbés à un temps t (g/g).

q_{max}: Capacité d'adsorption à saturation (mg/g).

S : La surface d'adsorption par unité de masse d'adsorbant.

t : Le temps d'adsorption (min).

u : Le potentiel chimique.

x_i : Les signaux d'entrée.

$w_{j,i}$: Les poids des connexions.

Lettres Grecques

θ : biais

λ_{max} : La longueur d'onde maximale.

α : La pente de la droite de la courbe de régression.

β : L'ordonnée à l'origine de la droite de courbe de régression.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : Structure de Azobenzène. 7
Figure I.2 : Structure d'Anthraquinone. 7
Figure I.3 : Structure d'Indigo. 7
Figure I.4 : Structure de xanthène. 8
Figure I.5 : Structure de pigment synthétique. 8
Figure I.6 : Structure d'Ortho nitrophénol. 8
Figure I.7 : Structure de vert Basique. 9
Figure I.8 : Structure d'un colorant azoïque. 10
Figure I.9 : Structure d'un Colorant cuve. 10
Figure I.10 : Structure d'un colorant direct. 11
Figure I.11 : Structure d'un colorant à mordant. 11

Chapitre II

Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption. 21
Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique. 22
Figure II.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. 23
Figure II.4 Diffusion poreuse et superficielle. 24
Figure II.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles. 28
Figure II.6 : type d'isotherme d'adsorption en mélange binaire. 32

Chapitre III

Figure III.1.1 : Anatomie d'un neurone biologique. 38
Figure III.1.2 : Neurone formel. 39
Figure III.1.3 : Fonction binaire à seuil. 41
Figure III.1.4 : Fonction identité. 41
Figure III.1.5 : Fonction linéaire à seuil. 42
Figure III.1.6 : Fonction sigmoïde exponentielle. 42
Figure III.1.7 : Fonction sigmoïde tangentielle. 43
Figure III.1.8 : Fonction gaussienne. 43
Figure III.1.9 : Réseau multicouche. 44
Figure III.1.10 : Réseau à connexions locales. 45
Figure III.1.11 : Réseau à connexions récurrentes. 45
Figure III.1.12 : Réseau à connexion complexe. 45
Figure III.1.13 : Exemple de réseau de neurones non bouclé. 46
Figure III.1.14 : Exemple de réseau de neurones bouclé. 46
Figure III.1.15 : Apprentissage supervisé. 47
Figure III.1.16 : Apprentissage non supervisé. 47
Figure III.1.17 : Perceptron non récurrent ou feed-forward à une sortie. 48
Figure III.1.18 : Réseaux multicouches PMC. 49
Figure III.1.19 : Perceptron multicouche. 50
Figure III.2.1 : Méthodes d'optimisation déterministes. 53

Figure III.2.2 : Méthode d'optimisation stochastiques. 53
Figure III.2.3 : Structure de l'algorithme génétique. 55
Figure III.2.4 : La roulette. 56
Figure III.2.5 : Le tournoi entre deux individus avec rééligibilité. 56
Figure III.2.6 : Type de croisement. 57
Figure III.2.7 : Mutation de gêne. 57

Chapitre IV

Figure IV.1.1 : Organigramme de la méthodologie de calcul duRNA. 60
Figure IV.1.2 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant. 61
Figure IV.1.3 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant. 61
Figure IV.1.4 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant 62
Figure IV.1.5 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant. 62
Figure IV.1.6 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant. 62
Figure IV.1.7 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant. 63
Figure IV.1.8 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant. 63
Figure IV.1.9 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant. 63
Figure IV.1.10 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant. 64
Figure IV.1.11 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant. 64
Figure IV.1.12 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant. 64
Figure IV.1.13 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant. 65
Figure IV.1.14 : Effet du sel sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant. 65
Figure IV.1.15 : Effet du sel sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant. 65
Figure IV.1.16 : Effet du sel sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant. 66
Figure IV.1.17 : Effet du sel sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant. 66
Figure IV.1.18 : Effet du sel sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant. 66
Figure IV.1.19 : Effet du sel sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant. 67
Figure IV.1.20 : Réseau de neurones artificiels rétro-propagation. 70
Figure IV.1.21 : Différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche. 72

Figure IV.1.22 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et expérimentale (q_{e1}^{exp}) pour les phases d'apprentissage, test et validation. 73

Figure IV.1.23 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et expérimentale (q_{e2}^{exp})pour les phases d'apprentissage, test et validation. 73

Figure IV.1.24 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et expérimentale (q_{e3}^{exp})pour les phases d'apprentissage, test et validation. 74

Figure IV.1.25 : Interface graphique. 74

Figure IV.2.1 : Méthodologie de calcul par réseaux de neurone. 77

Figure IV.2.2 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur résine KA-I. 78

Figure IV.2.3 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Amberlite XAD-4 79

Figure IV.2.4 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Amberlite XAD-7. 79

Figure IV.2.5 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Zéo lite Y. 80

Figure IV.2.6 : Illustration du partage de la phase d'apprentissage, test et de validation. 81

Figure IV.2.7 : Division de la base des données. 81

Figure IV.2.8 : Réseau de neurones artificiels rétro-propagation. 82

Figure IV.2.9 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e1}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation. 84

Figure IV.2.10 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e2}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation. 85

Figure IV.2.11 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e3}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation. 87

Figure IV.2.12 : L'interface graphique. 89

Figure IV.3.1. Organigramme de la méthode d'optimisation lsqcurvefit couplée avec GA. 92

Figure IV.3.2 : La quantité adsorbés q_e (mg/g) des quatre adsorbats en fonction de la concentration à l'équilibre C_e(mg/l). 93

Figure IV.3.3 : Variation de la quantité adsorbée q_{e1} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e(mg/l) por les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir. 96

Figure IV.3.4 : Variation de la quantité adsorbée q_{e1} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes de Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth. 97

Figure IV.3.5 : Variation de la quantité adsorbée q_{e2} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir. 98

Figure IV.3.6 : Variation de la quantité adsorbée q_{e2} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth. 99

Figure IV.3.7 : Variation de la quantité adsorbée q_{e3} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir. 100

Figure IV.3.8 : Variation de la quantité adsorbée q_{e3} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth. 101

Figure IV.3.9 : Variation de la quantité adsorbée q_{e4} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir. 102

Figure IV.3.10 : Variation de la quantité adsorbée q_{e4}(mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth. 103

Figure IV.3.11 : Quantité adsorbée (q_e^{cal}) par l'isotherme de Freundelich pour les quatre adsorbats en fonction de la (C_e). 104

Figure IV.3.12 : Quantité adsorbé (q_e^{cal}) (mg/g) par le modèle (1) des quatre adsorbats en fonction de la (C_e). 104

Figure IV.3.13 : Variation d'écart relatif moyen absolu (AARD) en (%) par la méthode GA-Lsqcurvefit en fonction des Isothermes. 105

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes. 4
Tableau I.2. Classification des colorants. 6
Tableau I.3. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles. 13
Tableau I.4. Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde. 13
Tableau I.5. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement. 14
Tableau I.6. Traitement approprié à chaque métal. 15
Tableau I.7. Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie. 15
Tableau I.8. Avantages et inconvénients des procédés conventionnels. 17
Tableau I.9. Normes de qualité de base pour les eaux de surface ordinaires. 19

Chapitre II

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique. 23
Tableau II.2. Les modèles d'adsorption mono-composante. 31

Chapitre IV

Tableau IV.1.1. Sources de la base de données. 61
Tableau IV.1.2. Répartition de la base de données d'entrée. 67
Tableau IV.1.3. Répartition de la base de données de sortie. 68
Tableau IV.1.4. Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant. 70
Tableau IV.1.5. Les poids et les biais entre la couché d'entrée et la 1ère couche cachée. 75
Tableau IV.1.6. Poids et biais entre la 1ère couche cachée et la 2ème couche cachée. 75
Tableau IV.1.7. Poids et biais entre la 2ème couche cachée et la couche de sortie. 75
Tableau IV.2.1. Points de la base des données. 78
Tableau IV.2.2. Structure du RNA optimisé pour l'adsorption compétitive. 82
Tableau IV.2.3. Différents coefficients et erreurs obtenus par RNSO. 87
Tableau IV.2.4. Les poids et les biais entre la couche cachée et la couche d'entrée. 88
Tableau IV.2.5. Les poids et les biais entre la couche cachée et la couche de sortie. 88
Tableau IV.3.1. Isothermes d'adsorption multi-composant. 90
Tableau IV.3.2. Les données expérimentales des quatre composants adsorbé. 93
Tableau IV.3.3. Résultats d'optimisation de l'adsorption compétitive par la méthode Lsqcurvefit. 94
Tableau IV.3.4. Résultats des paramètres optimisés par la méthode GA- Lsqcurvefit. 105

Introduction générale

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger [1]. Elle rentre dans toutes les compositions de la matière vivante. Elle est aussi responsable et indispensable à toute activité biologique et chimique. Il n'y a que 2.6 % de l'eau douce sur terre, moins 1% est directement accessible, le reste est sous forme de glace [2].

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux. C'est pour cela la protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur [3].

L'élimination de ces polluants est toujours possible étant donné la disponibilité de nombreux procédés de traitement [4]. Il existe une multitude de procédés physico-chimiques et biologiques de dépollution des eaux contaminées, notamment par des colorants. Certaines des techniques importantes comprennent les processus d'oxydation, les processus biologiques, les procédés de séparation membranaire et l'adsorption [1]. Pour que le prix de revient d'un mètre cube d'eau potable revient moins cher, il faut traiter les eaux de surface par des procédés appropriés et moins coûteux [2]. Cependant, l'adsorption a été avérée être une excellente méthode pour l'élimination de colorants dans les eaux usées, en raison de ses avantages importants tels que son faible coût, sa rentabilité, sa simplicité, son utilisation et sa réalisation faciles, son efficacité par rapport aux méthodes conventionnelles du point de vue économique et environnemental [1].

Ces dernières années, les réseaux de neurones (RNA) ont démontré leur capacité à modéliser des procédés de traitement d'eau tels qu'une unité de traitement d'eau usée, ou un procédé de coagulation. Leur principal avantage, comparés aux modèles classiques, est leur capacité à modéliser ces procédés sans avoir une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu. Les RNA ont été appliqués avec succès pour prédire des procédés d'adsorption en réacteurs statiques tels que l'adsorption d'eau [5].

Pour atteindre l'objectif assigné à cette thèse**,** plus d'une introduction générale**,** quatre chapitre ont été développés :

- Le premier chapitre, présente une étude théorique sur la pollution, les polluants organiques, les colorant, les métaux lourds et leurs effets sur la santé humaine et l'environnement
- Le deuxième chapitre, nous parlerons en général sur la technique de séparation par adsorption mono-composante et compétitive et les modèles les plus utilisés.
- Le troisième chapitre, nous parlerons brièvement sur le réseau de neurones artificiel, les étapes de l'utilisation d'un réseau neuronale et les méthodes d'optimisation.
- Le quatrième chapitre comporte trois contribution :

- Contribution 1 : présente la méthodologie et les résultats de modélisation de l'adsorption compétitive des colorants à l'aide de réseaux de neurones.
- Contribution 2 : présente les résultats de modélisation de l'adsorption compétitive des polluants organiques à l'aide de réseaux de neurones.
- Contribution 3 : présente la méthode d'optimisation et les résultats de l'étude comparative entre deux modèle que nous avons proposé de l'adsorption compétitive et neuf modèles proposés dans littérature.

Une conclusion retraçant l'essentiel des résultats obtenus lors de ce travail de recherche et présentant les nombreuses perspectives tirées de cette étude clôturera cette thèse.

I. Généralité sur la pollution

I.1. Introduction

En tant que ressource naturelle précieuse, l'eau est essentielle à la santé de la vie et de l'environnement. Sa qualité est importante et a une valeur sociale, économique et environnementale majeure. Au cours des dernières années, de nombreux types de produits chimiques liés à l'activité humaine ont souvent été détectés dans les eaux [1]**.** La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines [2].

Exemple de pollution : pollution journalière par habitant pour 150 à 200 litres d'eau est :

- MES : 70 à 90 gr.
- Matières organiques : 60 à 70 gr.
- Matières azotées : 15 à 17 gr.
- Phosphore : 4 gr.
- Germes : plusieurs milliards par 100 ml [2].

I.2. Définition

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [3].

I.3. Les origines de pollution

I.3.1. Origine naturel

Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures, etc. peuvent aussi être à l'origine de pollutions [2]

I.3.2. Origine urbaine

La plupart des grandes villes sont situées près des rivières et des fleuves, qui ont été à la fois la première source d'alimentation en eau potable et la première infrastructure de transport. Les rejets d'eaux domestiques, dites « eaux usées » ont depuis toujours altéré la qualité des

cours d'eau, par l'entraînement de matières organiques susceptibles d'engendrer des contaminations bactériennes [4].

I.3.3. Origine industrielle

L'industrie et les mines furent à l'origine de la plupart des pollutions des eaux de surface. Les rejets étaient directs, délibérés. Les principaux polluants industriels sont les matières en suspension, liées en particulier aux matières organiques, les métaux lourds (cadmium, cuivre, plomb, mercure, etc.) et des polluants organiques persistants parmi lesquels on trouve les hydrocarbures, les acides et les bases qui modifient le pH de l'eau. La pollution industrielle est moins directe qu'autrefois et arrive dans les eaux par des voies détournées notamment par l'intermédiaire des eaux de pluie[4].

I.3.4. Origine agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsable du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surfaces et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux notamment des nitrates [5].

I.4. Les principaux types des polluants

I.4.1. Les colorants

I.4.1.1. Définition des colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [6].

Tableau I.1. Principaux groupes chromophores et auxochromes[7].

Groupes chromophores	Groupe auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire ($-NH_2$)
Nitroso (-N=O ou - N=OH)	Amine secondaire (Méthylamino-$NHCH_3$)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (Diméthyleylamino-$N(CH3)_2$)
Vinyl (-CH=CH-)	Hyroxyle (-OH)
Nitro ($-NO_2$ ou =NO-OH)	Alkoxyle (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons NH_3, -COOH, SO_3H
Méthine (-CH=, -CR=)	Iodi (I-)
Azométhine (-CH=NH)	Bromo (Br-)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Chloro (Cl-)
Azoxy (-N=N ou –N-N-) 	

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères :

- Résistance à l'abrasion.
- Stabilité photolytique des couleurs.
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes [7].

I.4.1.2. Les colorants naturels

Les premiers employés ont été d'origine minérale (terres colorées), et depuis que l'homme a réussi à maîtriser les techniques des tissages, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale[6].

I.4.1.2.1. Les colorants d'origine minérale

Les oxydes métalliques (ocres) sont les premiers colorants utilisés dans l'histoire. En effet les colorants d'origine minérale, par leur facilité de préparation, ont été employés très tôt dans divers domaines, par exemple par les chinois qui avaient utilisé le cinabre (sulfure de mercure) pour la préparation de rouge vermillon. Au 16ème siècle, en Europe centrale, la smaltite (arséniure de cobalt) servait à colorer le verre en bleu [8].

I.4.1.2.2. Les colorants d'origine organique

Les colorants d'origine végétale ou animale sont surtout employés pour réaliser des peintures.

a) les colorants d'origine végétale :

Jusqu'à la fin du 19ème siècle, la teinture des tissus a été réalisée à l'aide des colorants d'origine végétale, par exemple, les Egyptiens ont depuis des millénaires connus la préparation et utilisation de l'indigo (extrait des feuilles de la plante indigotière) pour la teinture de la laine et de soie. Des racines de garance sont utilisées pour extraire l'alizarine et la purpurine (teintes de la laine et du coton en rouge vif, en bordeaux et en violet sur mordants métalliques). La gaude fut aussi employée pour obtenir des teinture jaunes [8].

b) les colorants d'origine animale :

La pourpre de Tyr qui ornait les vêtements des hauts dignitaires du monde oriental et romain, provenait d'un mollusque de la Méditerranée, le murex. La cochenille du Mexique fournit un rouge écarlate utilisé pour la teinture de la laine et de la soie, elle est maintenant employée dans l'industrie alimentaire (E120) et dans les cosmétiques. Le kermès ou cochenille des teinturiers a servi à teindre des textiles (la laine et la soie) en écarlate [6].

I.4.1.3. Les colorants synthétiques

Ils sont caractérisés par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent ou moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée [9].

I.4.1.4. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon deux aspects **:**

La classification chimique est en fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore. La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrom [7].

Tableau I.2. Classification des colorants.

Classification chimique	Classification selon le mode d'utilisation
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthènes	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
	Les colorants azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

I.4.1.4.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore, on peut citer les colorants suivants :

Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques liés par un groupe chromophore azo [10].

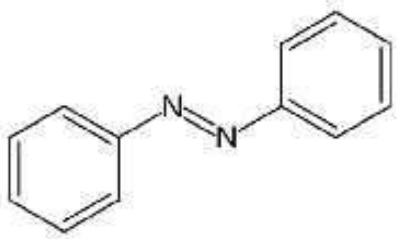


Figure I.1 : Structure de Azobenzène.

Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [10].

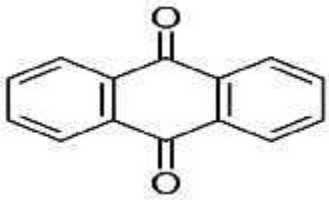


Figure I.2 : Structure d'Anthraquinone.

Les colorants indigoïdes

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils derivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent un changement de coloration pouvant aller de l'orange au turquoise etc [10].

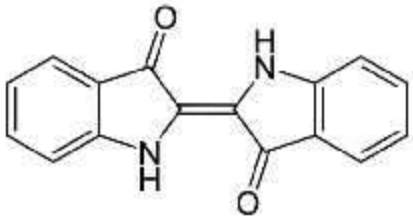


Figure I.3 : Structure d'Indigo.

Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le compose le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [10].

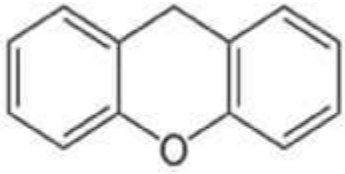


Figure I.4 : Structure de xanthène.

Les phtalocyanines

Ils ont une structure complexe basee sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en presence d'un halogenure metallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc…) [10].

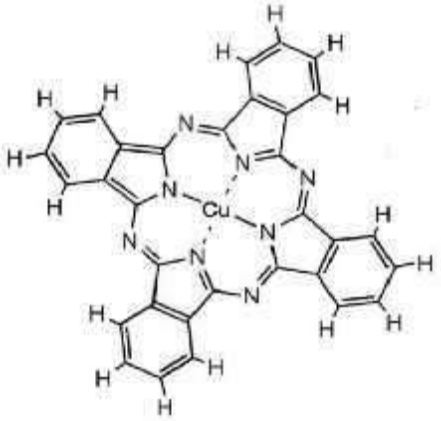


Figure I.5 : Structure de pigment synthétique.

Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne.Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la presence d'un groupe nitro (-NO2) en position ortho d'un groupement electrodonneur (hydroxyle ou groupes amines) [10].

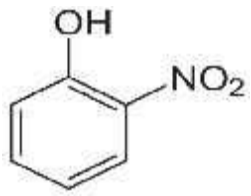


Figure I.6 : Structure d'Ortho nitrophénol.

Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérive toute une série de matières colorantes [10].

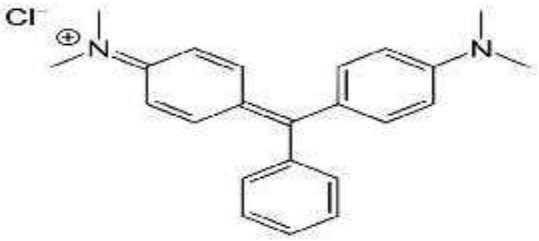


Figure I.7 : Structure de vert Basique.

I.4.1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application [11].

Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [11].

Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [11].

Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque [11].

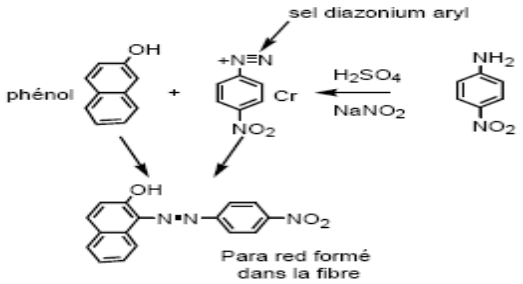


Figure I.8 : Structure d'un colorant azoïque.

Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des article jean [11].

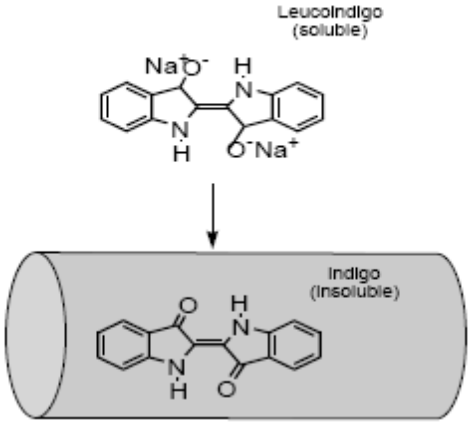


Figure I.9 : Structure d'un Colorant cuve.

Les colorants réactifs

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [11].

Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [11].

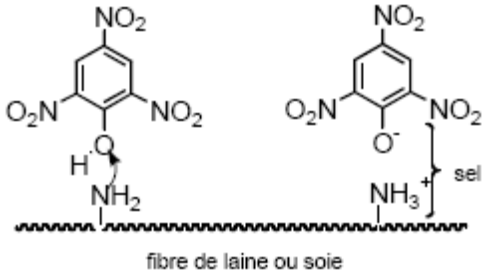


Figure I.10 : Structure d'un colorant direct.

Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [11].

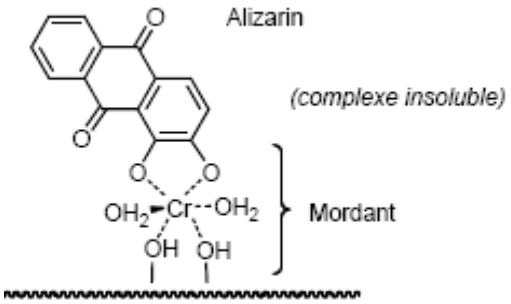


Figure I.11 : Structure d'un colorant à mordant.

Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [11].

I.4.1.5. Utilisation et application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques-unes essentielles :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Teinture du cuir et des fourrures.
- Teinture du papier et du parchemin.
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Préparation des couleurs à la chaux pour les pré-colorations et enduits sur bâtiments.
- Colorants pour l'impression des papiers peints.
- Préparation des encres.
- Colorations des denrées alimentaires.
- Colorants pour les emplois médicinaux et cosmétiques [9].

I.4.1.6. Effets délétères des colorants sur l'homme et l'environnement

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (inférieure à 1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans les écosystèmes naturels est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit

pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, notamment l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant atteindre jusqu'à cent mille fois les concentrations initiales dans l'eau [12].

I.4.1.7. Réglementation

Des travaux expérimentaux sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques ; c'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics interdisent l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

En Europe les colorant utilisés dans les denrées destinées à l'alimentation humaine sont réglementés par le Décret n° 89-674 du 18 septembre 1989 et l'Arrêté du 2 octobre 1997. Ces différents textes ont pour but essentiel d'établir une liste « positive » autorisant l'utilisation de tous les produits y figurant et à l'inverse tout ce qui n'est pas référencé sur la liste est interdit. Donc la législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte.

En France, il existe des conventions mises en place pour permettre de limiter la pollution des eaux en appliquant le principe « pollueur-payeur ».

L'Algérie est dotée d'une réglementation, Loi 06-141, sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique.

Le Tableau I.3 précise les limites réglementaires de ces rejets. Mais malheureusement dans les pays africains et notamment en Algérie, les conventions qui nous permettent de définir les responsabilités de chacune des parties mise en cause lors du rejet restent une culture très loin à l'application en réalité.

Tableau I.3. Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles [13].

Paramètres	Unité	Valeur limite	Tolérance aux valeurs limites
Température	°C	30	35
pH	-	6.5 – 8.5	6 -9
DBO5	mg/L	150	200
DCO	mg/L	250	300
Matières décantables	mg/L	0.4	0.5
Matières non dissoutes	mg/L	30	40

I.4.2. Métaux lourds

I.4.2.1. Introduction

Les métaux lourds sont généralement définis comme des éléments traces métalliques (ETM) à cause de leurs présences en très faibles concentrations [14]. Les métaux lourds sont considérés comme des composés chimiques de faibles densités qui sont fortement toxiques [15].

D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leur effet physiologique et toxique : métaux essentiels et métaux toxiques. Les métaux essentiels sont des éléments indispensables à l'état de trace pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans les tissus biologiques. C'est le cas du cuivre (Cu), nickel (Ni), zinc (Zn) et le fer (Fe). Par contre, les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. C'est le cas du plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) [16].

Tableau I.4. Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [16].

Métal lourd	**Valeur moyennes des émissions des métaux lourd (t an^{-1})**	
	Source naturelles	**Soursces antropiques**
Chrome (Cr)	44000	3077
Cuivre (Cu)	28000	38189
Nickel (Ni)	30000	55642
Plomb (Pb)	12000	331854
Zinc (Zn)	45000	131866

I.4.2.2. Les sources des métaux lourds

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, 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 et la circulation routière génère des pollutions aux plombs et zinc [17] .

Tableau I.5. Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [18].

Utilisation	**Métaux**
Batteries et autre appareil électrique	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, conservateurs)	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.4.2.3. 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. 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 [2].

I.4.2.4. Toxicité des métaux lourds

Généralement, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants du fait qu'ils sont non dégradables avec le temps et sont toxiques à de très faibles concentrations. Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [19].

Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batteries au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité.

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque pour la santé.
- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification du sol sous l'effet des changements de température, d'humidité, etc.) [2]**.** Pour chaque métal le type de traitement approprié est donné dans le tableau I.6 ci-dessous [20].

Tableau I.6. Traitement approprié à chaque métal [20].

	Mg	**Ag**	**Pb**	**Cu**	**Zn**	**Ni**	**Cr**	**Cd**	**Co**	**Va**
Coagulation	*	***	***	***	**	**	-		-	*
Filtre à sable	***	***	***	***	***		-	***	-	
Echangeur d'ion	**	**	***	**	**		***	***	**	**
Charbon actif	***	***	**	**	**	**	**	**	**	**
Préchloration	Améliore l'élimination de tous les métaux									

(-) : Pas d'effet ; (*) : Peu d'effet ; (**) : Suffisant pour répondre aux normes en vigueur ; (***) : Excellent.

I.4.2.5. Normes et réglementation

Des lois et des décrets ont été votés concernant les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels. Les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière [16]. Le tableau I.7 représente les normes de rejet, à titre indicatif, des eaux résiduaires de l'activité du traitement de surface dans quelques pays industrialisés [16].

Tableau I.7. Teneurs limites en éléments métalliques des rejets de l'industrie du traitement de surfaces dans les principaux pays industrialisés et en Algérie [16].

Métal lourd	**Concentration maximale (mg/L)**					
	France	**Allemagne**	**Etats-Unis**	**Suisse**	**Belgique**	**Algérie**
Nickel (Ni)	5	3	4.1	2	3	5
Cuivre (Cu)	2	1	4.5	0.1	2	3
Zinc (Zn)	5	3	4.2	2	5	5
Aluminium (Al)	5	3	-	10	2	5
Fer (Fe)	5	2	-	1	3	5
Cadmium (Cd)	0.2	3	1.2	0.2	1	0.2
Plomb (Pb)	1	-	0.6	1	1	1
Mercure (Hg)	0.005	-	-	0.1	0.1	0.01

I.4.3. Les composés organiques

I.4.3.1. Introduction

La production de composés organiques de synthèse a augmenté d'une manière drastique depuis le début du 20ème siècle, ils ont certes changé notre manière de vivre (pesticides, lubrifiants, solvants, carburants, etc.) mais ont aussi été à l'origine de beaucoup d'incident dans lesquels ces substances se sont retrouvées dans l'atmosphère, l'hydrosphère, les sols et les sédiments provocant des contaminations épisodiques. Des études européennes ont montré la

présence de plus de 175 composés organiques dans les eaux souterraines parmi lesquels 67 pesticides différents [21].

I.4.3.2. Les principaux polluant organiques

I.4.3.2.1. Les phénols

Le phénol est un polluant organique de l'eau, sa structure est simple, mais il comporte un cycle aromatique et une fonction alcool (OH^-). A température ordinaire, Il se présente comme un solide blanc cristallisé. Le phénol est un composé utilisé dans l'industrie chimique (médecine et pharmaceutique). Il est très irritant pour les yeux et la peau et très toxique, d'où les précautions à prendre en le manipulant. Une dose de 1mg/L est suffisante pour anéantir la plupart des espèces aquatiques. La teneur en phénol dans les eaux potables doit être inférieure à 0.1µg/l [12].

I.4.3.2.2. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Ce sont des composes issus de la combustion incomplète des produites pétrolières : activités urbaines, industrielles et de transports. Leur origine est donc généralement diffuse dans les eaux de ruissellement, les concentrations moyennes en HAP sont de 0.2 à 1.5 µg/l. Ce sont des composés peu solubles dans l'eau, ils s'adsorbent sur les matières en suspension et les sédiments et de ce fait se concentrent beaucoup dans le milieu naturel. Ils se bio accumulent dans les graisses. Notamment des poissons et des mollusques. Nombre d'entre eux sont reconnus cancérigènes. Les hydrocarbures peu biodégradables, s'accumulent et enrobent les plantes et les berges stoppant leurs échanges vitaux et interdisant le développement de la faune et la flore. Lorsqu'ils forment un film de surfaces, ils s'opposent à l'oxygénation naturelle de l'eau [22].

I.4.3.2.3. Les pesticides

Les produits phytosanitaires, aussi connus sous le nom de pesticides, sont des substances utilisées pour le traitement des plantes en agriculture traditionnelle et biologique afin de les protéger contre tout organisme nuisible. Les substances nutritives de types engrais ou oligoéléments n'en font pas partie.

Les pesticides peuvent avoir des effets indésirables sur l'environnement du fait de leur faible sélectivité. Les organismes y sont exposés par ingestion d'aliments et d'eau, par inhalation ou par contact direct (voie cutanée et voie oculaire). Les symptômes observés touchent les fonctions de reproduction (fertilité, réduction du nombre de spermatozoïdes), le système hormonal et immunitaire mais aussi des effets carcinogènes, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes [23].

I.4.3.3. Les normes

L'arrêté royal du 4 novembre 1987 fixe des normes de qualité de base pour les eaux du réseau hydrographique public et adapte l'AR du 3 août 1976 portant le règlement général relatif aux déversements des eaux usées dans les eaux de surface ordinaires, dans les égouts publics et dans les voies artificielles d'écoulement des eaux pluviales. Il est applicable à toutes les eaux de surface du réseau hydrographique public (eaux des voies navigables, des cours d'eau non navigables et des voies d'écoulement à débit permanent ou intermittent ainsi que les eaux courantes et stagnantes du domaine public) [26].

Tableau I.8. Normes de qualité de base pour les eaux de surface ordinaires [26].

Paramétre	**Unité**	**Valeur**
Fluoranthéne		
Benzo(b)fluoranthéne		
Benzo(k)fluoranthéne		
Benzo(a)pyréne		
Indéno(1,2,3,c,d)pyréne		
Hydrocarbure aromatiques polycycliques	ng/l (total)	100
chlorophénols	ng/l (par substance)	100
Substance tensioactives anioniques	mg/l	0.5
Substance tensioactives non-anioniques	mg/l	0.5
Pesticides organochlorés totaux	ng/l	30
Pesticides organochlorés par substance	ng/l	10
Polychlorobiphéyls (PCB)	ng/l	7
Hydrocarbures aromatiques monocycliques	µg/l	2

I.5. Méthodes conventionnels de traitement des eaux polluées

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour enlever les colorants des rejets industriels ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux (agriculture, lavage des routes, etc.).
Parmi ces techniques, on peut citer les méthodes biologiques, physiques, physico-chimiques, et chimiques**.** La plupart de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. A cela s'ajoute la production de sous-produits très toxiques dans certains cas [5].

I.5.1. Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes :

- En aérobiose : ils sont effectués en présence d'oxygène.
- En anaérobiose : dans ce cas, les microorganismes dégradent la matière organique en absence d'oxygène [5].

I.5.2. Méthodes physiques

I.5.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination de polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide [24].

I.5.2.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse [5].

I.5.3. Méthodes physico-chimiques : Coagulation – Floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau [13].

I.5.4. Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des polluants organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante,
- Le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont peroxyde d'hydrogène

(H_2O_2) et le chlore. Le H_2O_2 est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [11]**.** Le tableau I.8 résume les avantages et les inconvénients de chaque méthode.

Tableau I.9. Avantages et inconvénients des procédés conventionnels [25].

Procédés de traitements	**Avantages**	**Inconvénients**
Coagulation-précipitation	Coût très abordable ; mise en œuvre relativement simple	Production de boue importante, faible sélectivité vis-à-vis des polluant.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques	Risque de colmatage et coût élevé, production de boues concentrées.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	Nécessité de régénération de la résine, coût des solvants de régénération élevé.
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants.	Coût relativement élevé, nécessité de régénérer l'adsorbat.
Biodégradation	Procédé économique ; moins agressive sur l'environnement.	Procédé lent, nécessité de création d'un environnement favorable, nécessité de maintenance et de nutrition.
Procédés d'oxydation	Efficace pour l'élimination des polluants organiques.	Coût d'énergie très élevé, production des sous-produits.

I.6. Conclusion

Les données bibliographiques font ressortir la diversité des polluants présents dans l'eau est rendue impropre pour certaines utilisations (eau potable, eau agricole, eau industrielle).
Les rejets chargés de colorants, composés organiques et métaux lourds sont une des causes essentielles de la pollution de la faune et de la flore.

Des études ont montré que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer.

Les procédés de décontamination des nappes polluées font appel à des voies physiques, chimiques et biologiques. Parmi les méthodes du traitement des eaux, l'adsorption est largement utilisée pour éliminer ces polluants des eaux usées.

II. Généralité sur l'adsorption

II.1. Introduction

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi les technologies qui ne sont pas basées sur l'équilibre vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [1].

L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les argiles et le charbon étaient déjà connus pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales [2].

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [2].

II.2. Définition de l'adsorption

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air [3]. L'adsorption est un phénomène de surface, par lequel des molécules (gaz ou liquides) se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est un phénomène de surface tandis que l'absorption est un phénomène de profondeur et de volume [4].

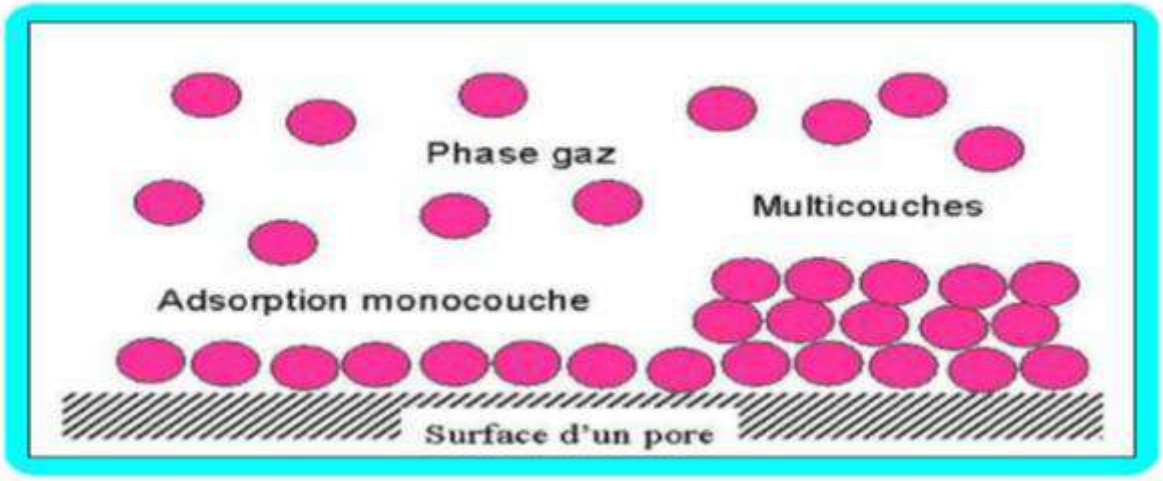


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le phénomène d'adsorption [4].

II.3. Les types d'adsorption

Toute molécule ou atome qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison par deux possibilités, physique ou chimique.

II.3.1. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Dans ce cas les énergies d'interactions sont élevées (de 40 kJ à 400 kJ) et il y a création de liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant [5].

Pour ce mode d'adsorption les molécules adsorbées subissent un changement de structure et un réarrangement de la densité d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface absorbante. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. La particule adsorbée se trouve dans un état nettement différent de son état dans la phase gazeuse ou liquide [6].

II.3.2. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Waals ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques Kilocalories par mole. Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [7].

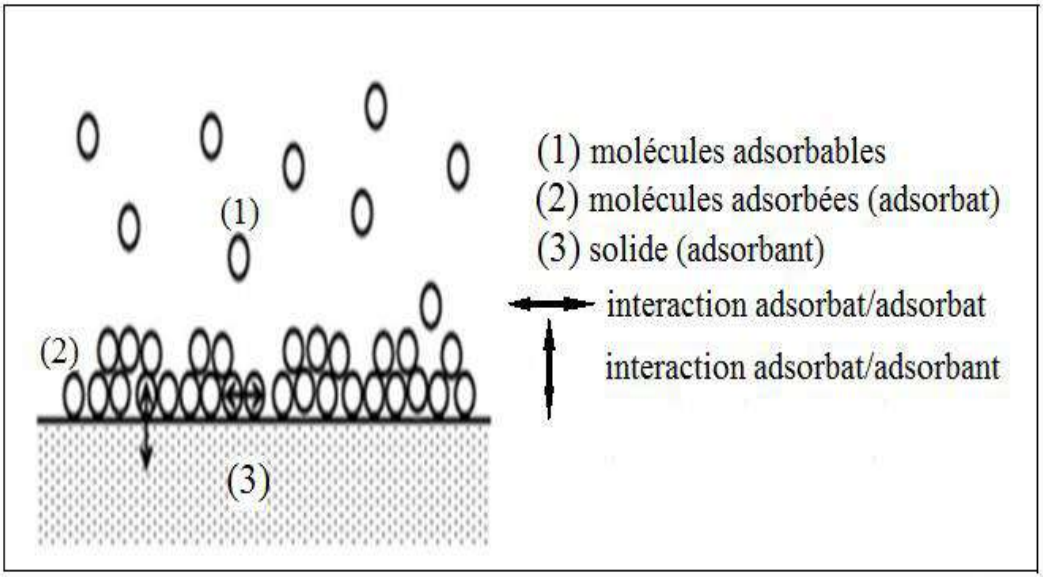


Figure II.2 : Schéma de l'adsorption physique [7].

Tableau II.1. Distinction entre l'adsorption physique et chimique [8].

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

II.4. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un processus exothermique ou endothermique qui correspond à des interactions adsorbat – surface solide. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes.

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [11].

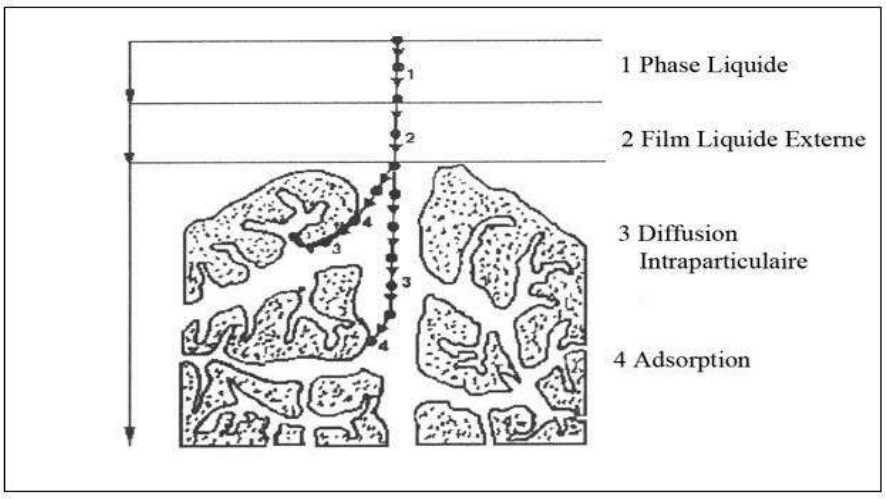


Figure II.3 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [11].

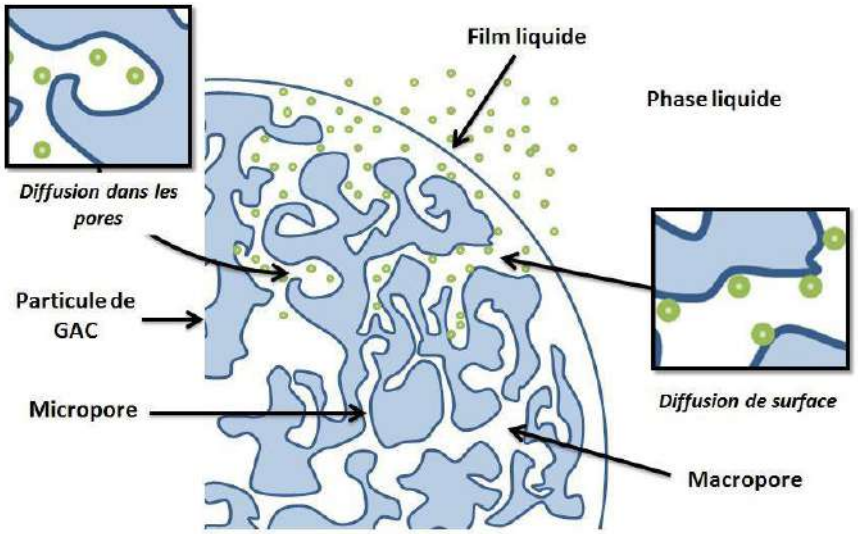


Figure II.4 Diffusion poreuse et superficielle [11].

II.5. Cinétiques d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un soluté en fonction du temps de contact est souvent décrite comme comportant deux phases. La première phase d'adsorption, non linéaire et rapide, correspond à l'adsorption au sens strict, les phénomènes de diffusion étant alors négligeables. La deuxième phase, linéaire, est interprétée comme étant la phase d'adsorption lente, où les processus de diffusion sont limitants [3].

II.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

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

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

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(II.1)}$$

Avec :

q_t et q_e (g/g): sont respectivement Les quantités du polluant adsorbés à un temps t et à l'équilibre

k_1 (min^{-1}) : constante de vitesse du premier ordre. Par intégration de l'équation (II.1) entre les instants t = 0 et t = t on obtient l'expression suivants :

$$Log(q_e - q_t) = logq_e - \frac{k_1}{2.303}t \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

k_1: constante de vitesse du premier degré (min^{-1}).

t: temps de contact (min).

q_e : capacité d'adsorption du matériau à la saturation en monocouche.

q_t: quantité adsorbée (g/g) unité de masse du solvant à l'instant t [3].

II.5.2. Modèle de la cinétique du deuxième ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Le modèle cinétique du deuxième ordre peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(II.3)}$$

L'intégration de l'équation (II.3) suivie de sa linéarisation donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(II.4)}$$

Avec :

k_2 : Constante de vitesse apparente du second degré (g $mol^{-1}min^{-1}$).

q_e : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (g/g).

q_t : Quantité adsorbée par le matériau à l'instant t (g/g).

Le tracé de t/qt en fonction du temps t permet de déterminer la constante de vitesse apparente et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation q_e [10].

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides passes par plusieurs étapes :

- Transport dans la solution.
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite.
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistance qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores [3].

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris 1963 ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat qt varie linéairement avec $t^{0.5}$, selon l'équation :

$$q_t = Ki\, t^{1/2} + C \qquad \text{(II.5)}$$

Où

Ki: est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (g/g.mn $^{1/2}$).

L'ordonnée à l'origine, C, renseigne sur l'épaisseur de la couche limite [11].

II.6. Facteurs influençant le processus d'adsorption

Le processus d'adsorption dépend de plusieurs paramètres qui peuvent influencer la capacité et la cinétique de la rétention d'un soluté sur un adsorbant. Il s'agit des paramètres suivants [12].

II.6.1. Facteurs caractérisant l'adsorbant

II.6.1.1. Surface spécifique

La surface spécifique ou aire massique [m^2/g] est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. Toute la surface des particules d'adsorbant est considérée porosité ouverte comprise, pour le calcul de la surface spécifique qui cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant [13].

II.6.1.2. Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [14].

II.6.1.3. Nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius, moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. D'après la règle de (Traube A 1960), l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologue [12].

II.6.1.4. Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solution aqueuse (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine, etc.) [12].

II.6.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat

II.6.2.1. pH

L'adsorption qui est un phénomène de surface, dépend donc des caractéristiques de la surface de l'adsorbant qui sont liées à la morphologie et à la charge. La charge de surface nette est conditionnée par la nature des groupements fonctionnels présents sur cette dernière qui sont généralement une combinaison de groupements chargés positivement et d'autres groupements chargés négativement. Ces groupements qui sont en interaction permanente avec les ions présents en solution voient leur charge nette déterminée par le pH de la solution. En effet quand

le pH est faible la prévalence en solution des H^+ favorise la neutralisation des charges négatives de surface et la charge nette de surface sera positive. Cependant dans le cas contraire (OH^- élevés) la charge nette de surface sera négative [15].

II.6.2.2. Température

L'adsorption physique est généralement exothermique, si bien que les résultats sont meilleurs à froid. La vitesse d'adsorption est une fonction de type d'Arrhénius de la température. La chimisorption par contre est endothermique [16].

II.7. Isothermes d'adsorption mono-soluté

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme.

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante[5].

II.7.1. Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll 1974 ont proposé quatre formes principales d'isothermes généralement observées [17]. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- 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 [3].

II.7.1.1 Isotherme de type S (1/n>1)

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes, à cause de l'attraction latérale, ceci donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement, cet arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles. L'adsorption des composés organiques sur des argiles pauvres en matières organiques est le plus souvent caractérisée par cette isotherme [17].

II.7.1.2 Isotherme de type L (1/n <1)

L'allure de la courbe indique qu'à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, le nombre de sites vacants diminue. Ce type d'isotherme traduit une haute affinité adsorbat/adsorbant, avec la possibilité pour le soluté de s'adsorber soit horizontalement à la surface de l'adsorbant, soit verticalement ce qui traduit une compétition minime entre l'adsorbat

et le solvant pour les sites d'adsorption. L'allure de la courbe d'adsorption est caractéristique d'un processus de chimisorption, l'isotherme est alors modélisable par l'équation de Langmuir [17].

II.7.1.3 Isotherme de type H (1/n<<1)

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, quand la surface de l'adsorbant présente une grande affinité pour le composé. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre dans certain cas d'échange d'ion et dans l'adsorption sur les fibres textiles [17].

II.7.1.4 Isotherme de type C (1/n = 1)

Il existe dans ce cas-là, une relation linéaire jusqu'à une certaine concentration entre la quantité de soluté adsorbé (Cs) et la concentration de celui-ci à l'équilibre (Ce). Au-delà de cette concentration, un plateau horizontal est atteint. Ce type, d'isotherme est spécifique du phénomène de dissolution du soluté dans une solution. Il traduit des interactions coopératives (physisorption) entre l'adsorbat et l'adsorbant [17].

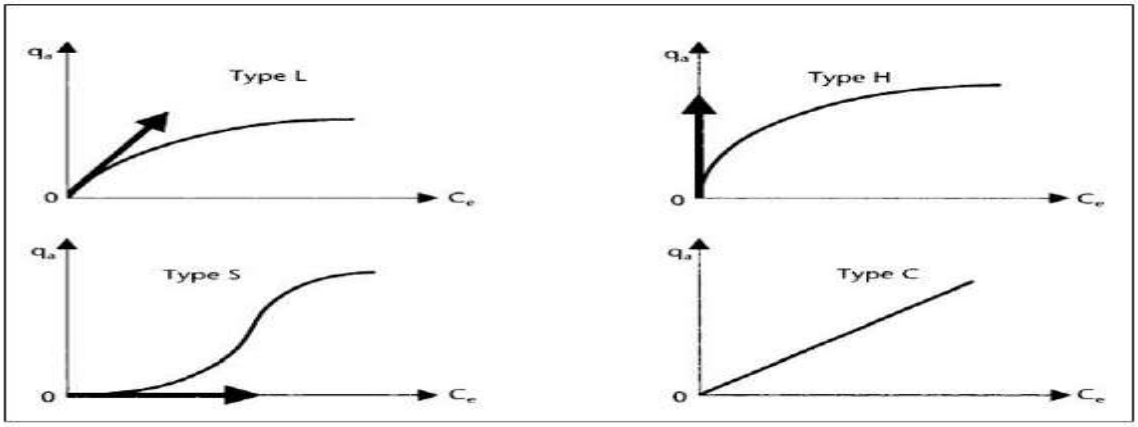


Figure II.5 : Classification des isothermes d'adsorption selon Gilles [17].

II.7.2. Modélisations des isothermes d'adsorption mono-soluté

La dernière étape de l'étude des isothermes consiste à modéliser la courbe, ou plus précisément, à rendre compte par une équation mathématique de l'ensemble de la courbe. Les modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre [18].

II.7.2.1. Modèle de lingmuir

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation

$$q_e = \frac{x}{m} = \frac{q_{max} \cdot B.C_e}{1+B.C_e} \qquad \textbf{(}\text{II.6)}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par gramme d'adsorbant a l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration en adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg/L).

q_{max}: Capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), (mg/g).

B : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- La formation d'une seule couche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant.
- L'existence de sites definis d'adsorption.
- La surface est uniforme : tous les sites de fixation sont énergiquement équivalent (un seul type de site d'adsorption).
- Absence d'interaction entre les molécules adsorbées.

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{(II.7)}$$

Si l'équation de Langmuir est valable pour décrire nos résultats expérimentaux, elle doit vérifier la forme linéaire de l'équation de base en système de coordonnées :

C_e/q_e = f (C_e), ce qui nous permettra d'accéder aux constantes q_m et B [19].

II.7.2.2. Modèle de freundlich

En 1894 Freundlich a édité une isotherme qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes, caractérisés par le facteur 1/n d'hétérogénéité, elle décrit l'adsorption réversible et elle n'est pas limitée à la formation de la monocouche. Il peut être décrit par l'équation suivante :

$$q_e = K.C_e^n \qquad \text{(II.8)}$$

Avec :

q_e : Quantité d'adsorbat adsorbée par l'adsorbant a l'équilibre.

C_e : Concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre.

K : Constante de Freundlich (L/g).

n : Intensité d'adsorption, « n » est généralement compris entre 0 et 1, pour n = 1, l'isotherme est linéaire.

Une forme linéaire de l'expression de Freundlich peut être obtenue en prenant le logarithme de l'équation précédente

$$\mathrm{Ln}\, q_e = \mathrm{Ln}(K) + n.\mathrm{Ln}\, C_e \qquad \text{(II.9)}$$

Si cette équation est vérifiée avec les données d'équilibre d'adsorption, nous devons obtenir une droite dans le système de coordonnées Ln q_e= f (Ln C_e), la pente et l'ordonnée a l'origine donnent respectivement n et K [18].

II.7.2.3. Isotherme de Temkin

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

$$Q_e = B\ln(A.C_e) \qquad \text{(II.10)}$$

Linéarisée sous la forme :

$$Q_e = B\ln A + B\ln C_e \qquad \text{(II.11)}$$

Où :

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

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

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

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

T : Température (K).

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

bT: Fonction de la chaleur d'adsorption [20].

II.7.2.4. Autres modèles d'adsorption mono-soluté

D'autres modèles plus sophistiqués ont été développés pour décrire les interactions entre adsorbant et adsorbat. Les principaux sont répertoriés dans le Tableau II.2 [13]**.**

La plupart de ces modèles sont empiriques et nécessitent l'identification d'au moins trois paramètres, ce qui rend leur généralisation délicate dans le cas de mélanges.

Tableau II.2. Les modèles d'adsorption mono-composante [13].

Nom du modèle	Equations	Description
Brunauer- Emmet-Teller	$Q_e = \frac{Q_m . A . C_e}{(C_s - C_e).\left[1 + \frac{(A-1).C_e}{C_s}\right]}$	-Adsorption multicouches sur surface homogène (interaction adsorbant-adsorbat et entre les molécules adsorbées). -Admet la formation de multicouches d'adsorbat, et rend compte également du phénomène de saturation. - Il fait intervenir la solubilité du soluté dans son solvant, sous la forme de sa concentration Cs de saturation.
Fowler-Guggenheim	$C = \frac{\frac{Q}{Q_{max}}}{K.(1 - \frac{Q}{Q_{max}})} . e^{-\frac{Z.E.Q}{R.T.Q_{max}}}$	-Prise en considération approximative des interactions latérales à partir du modèle de Langmuir.
Jovanovic	$Q = Q_{max}.(1 - e^{-K.C})$	-Adsorption monocouche sur surface homogène avec possibilité de contacts mécanique entre les molécules adsorbées et désorbées.
Jovanovic-Freundlich	$Q = Q_{max}.(1 - e^{(-K.C)^{\gamma}})$	-Modèle semi-empirique d'adsorption sur surface hétérogène, dérivé du modèle Jovanovic.
Langmuir-Freundlich	$Q = Q_{max}.\frac{(K.C)^{\gamma}}{[1 + (K.C)^{\gamma}]}$	-Modelés empirique (adsorption monocouche sur surface hétérogène).
Radke-Prausnitz	$Q = Q_{max}.\frac{K.C}{[1 + (K.C)^{\gamma}]}$	-Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène (développé notamment pour décrire l'adsorption sur charbon actif).
Toth	$Q = Q_{max}.\frac{K.C}{[1 + (K.C)^{\gamma}]^{\frac{1}{\gamma}}}$	-Modèle empirique d'adsorption sur surface hétérogène.

II.8. Isothermes d'adsorption multi-soluté

II.8.1. Types d'isothermes multi-soluté

Deux types de comportement peuvent être rencontrés lors de la présentation de l'isotherme d'adsorption en mélange binaire.

Le comportement de Type 1 correspond à une adsorption préférentielle faible de A par rapport à B et le comportement Type 2 représente une adsorption préférentielle forte de A par rapport à B. Dans ce dernier cas, aucune forme classique de la classification de l'U.I.C.P.A. ne permet de décrire l'isotherme de la molécule B [21].

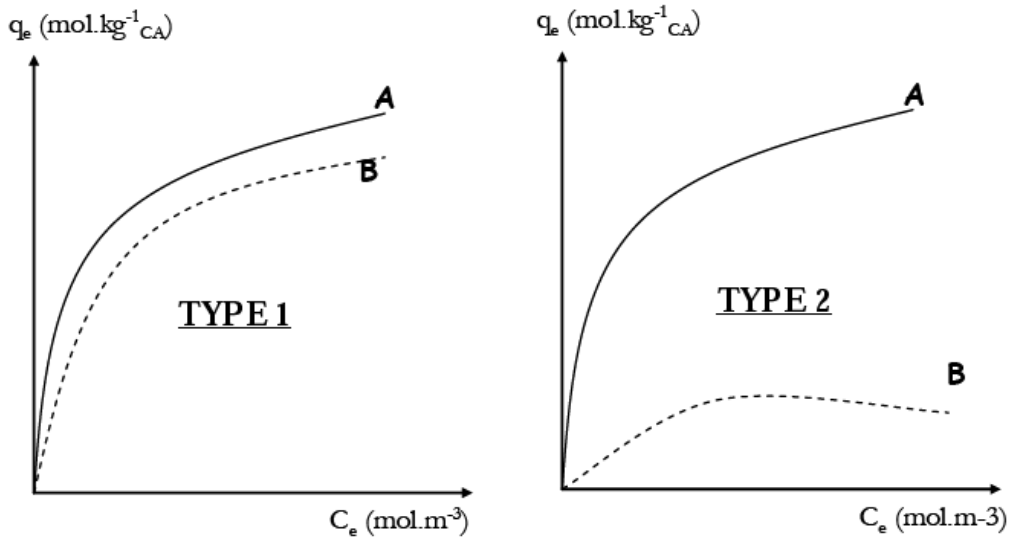


Figure II.6 : type d'isotherme d'adsorption en mélange binaire [21].

II.8.2. Modélisation des isothermes d'équilibre multi-soluté

Il est bien connu que l'adsorption est sujette à des compétitions dont celles inhérentes à la présence de matières organiques naturelles (ou anthropiques) présentes dans les eaux à traiter. La bibliographie dans son ensemble considère deux groupes de modèles multi-solutés, le groupe de ceux dérivant des modèles mono-soluté classiques (principalement à partir de Langmuir) et celui des modèles établis spécifiquement pour prédire les effets de la compétition de plusieurs composés adsorbables sur les mêmes sites (notamment le modèle « IAST ») [22].

II.8.2.1. Modèles mono-soluté étendus en modèles multi-solutés

II.7.2.1.1. Modèle de Freundlich étendu

Les différents modèles existants dit de « Freundlich étendu » sont tous empiriques et sont généralement de la forme suivante.

$$q_{e,i} = k_{F,i}.C_{e,i}(\sum_{j=1}^{N} a_{ij}.C_{e,j})^{n_i-1} \qquad \text{(II.12)}$$

a_{ij} : le coefficient de compétition de l'espèce i en présence de l'espèce j.

$k_{F,i}$ et n_i : le coefficient de l'isotherme mono-soluté de Freundlich de l'espèce i [22].

II.8.2.1.2. Modèle de Langmuir généralisé

Ce modèle suppose bien sûr que l'adsorption de chacun des constituants pris séparément obéit à un isotherme de type Langmuir (adsorption monocouche et surface d'adsorbant homogène), que les espèces du mélange sont en compétition pour les mêmes sites et que la capacité maximale d'adsorption est identique pour toutes.

Il n'est rigoureusement exact d'un point de vue thermodynamique que si la troisième condition est vérifiée. Dans ce cas, la forme étendue du modèle de Langmuir pour la compétition entre N espèces est la suivante [23]:

$$q_i = \frac{q_{max}.b_i.C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^{N} b_j.C_{e,j}} \qquad \text{(II.13)}$$

q_{max} et b_i : les paramètres de l'isotherme mono-soluté du modèle de Langmuir en corps pur.

II.8.2.1.3. Modèles étendus pour toutes isothermes

D'autres modèles sont cités dans la littérature, par exemple par HINZ en 2001qui propose une équation qui pourrait décrire chaque type d'isotherme, ou encore sous des formes intégrant l'isotherme expérimentale q_e en fonction de C_e. A titre d'exemple, on peut citer le modèle de Langmuir-Freundlich étendu ou généralisé [21].

$$q_{e,i} = \frac{q_{m,i}.b_i.C_{e,i}}{1+\sum_{j=1}^{N} b_j C_{ej}^{nj}.} \qquad \text{(II.14)}$$

II.8.2.2. Modèles pour l'adsorption compétitive

II.8.2.2.1. Modèles « IAST »

Le modèle dit de la théorie de la solution adsorbée idéale, a été initialement établi par Myers et Prausnitz 1965 pour l'adsorption en phase gazeuse. Il a été ensuite étendu aux solutions aqueuses diluées par Radek et Prausnitz,1972 [21].

Pour ce modèle, tous les constituants du mélange se comportent comme des solutés idéaux en phase adsorbée. Par conséquent, à l'équilibre, la concentration de chaque espèce dans la phase fluide doit être proportionnelle à sa fraction massique ou molaire en phase adsorbée. L'état de référence est choisi de sorte que la pression d'étalement exercée par les molécules adsorbées à la surface du solide est la même pour le mélange que pour chacun des constituants purs. Cette pression d'étalement est calculée à partir de la relation de Gibbs [21].

$$SD\Pi = \sum_{i=1}^{n} q_i \, d\mu_i \qquad \text{(II.15)}$$

Avec :

S : la surface d'adsorption par unité de masse d'adsorbant.

u : le potentiel chimique.

n : le nombre de constituant dans le mélange.

Ces hypothèses se traduisent par les équations suivantes :

$$C_{e,i} = F_i \, C_{e,i}^0 \qquad \text{(II.16)}$$

Où :

$C_{e,i}$: la concentration de référence du composé pur i (phase fluide) ayant le même état thermodynamique que le mélange.

Par définition la fraction massique ou molaire est présentée comme suit :

$$F_i = \frac{q_i}{q_T} \qquad \text{(II.17)}$$

Avec

$q_{e,i}$: la quantité adsorbée du composé i à l'équilibre (mg/g).

q_T : la quantité totale adsorbées à l'équilibre (mg/g).

$$q_T = \sum_{i=1}^{n} q_{e,i} \qquad \text{(II.18)}$$

D'où l'équation de sommation

$$\sum_{i=1}^{n} F_i = 1 \qquad \text{(II.19)}$$

$$\frac{\Pi S}{RT} = \frac{\Pi_i^0 S}{RT} = \int_0^{c_{e,j}^0} \frac{q_{e,i}}{C_{e,i}} \, dC_{e,i} \qquad \text{(II.20)}$$

Après intégration de la relation de Gibbs, en utilisant pour chaque espèce l'égalité à l'équilibre des potentiels chimiques entre phase adsorbée et phase fluide.

Lorsque l'isotherme de l'espèce i pure est décrite par le modèle $q_{e,i}$ = f($C_{e,i}$), l'équation (II.20) peut également s'écrire :

$$\frac{\Pi S}{RT} = \frac{\Pi_i^0 S}{RT} = \int_0^{q_{e,i}^0} \frac{d(lnC_{e,i})}{d(lnq_{e,i})} \, dq_{e,i} \qquad \text{(II.21)}$$

D'où nous aurons :

$$\frac{1}{q_T} = \sum_{i=1}^{n} \frac{F_i}{q_{e,i}^0} \qquad \text{(II.22)}$$

Avec :

$q_{e,i}$: la quantité du constituant i adsorbée dans l'état de référence, calculée à partir de son isotherme d'adsorption.

Il faut noter que le modèle IAST peut également s'appuyer sur les paramètres d'isotherme mono-soluté autre que ceux de Freundlich, comme Langmuir, Sips ou Redlich-Peterson [21].

II.9. Les principaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques.

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice et les alumines activées [24].

II.9.1. Charbons actifs

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés.

Les charbons actifs sont composés de microcristallites élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores aux mésopores et aux macropores [25].

II.9.2. Zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant des enchaînements de tétraèdres de SiO_4 et AlO_4. Ils ont généralement des structures ioniques en raison de la présence d'aluminium car chaque atome d'aluminium introduit une charge négative qui doit être compensée par un cation échangeable.

La nature des cations ainsi que leur positionnement ont une grande importance sur les propriétés d'adsorption. Il est à noter que les cations affectent les propriétés d'adsorption non seulement par obstruction partielle des micropores mais aussi par des interactions spécifiques avec les molécules adsorbées[26].

II.9.3. Alumines activées

Les alumines activées sont obtenues par déshydratation thermique du trihydrate d'alumine. Comme les gels de silice, les alumines activées sont très hydrophiles et sont couramment utilisées pour le séchage [21].

II.9.4. Gels de silice

Les gels de silice (SiO_2, nH_2O) peuvent être obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé.

La structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension uniforme. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools [21].

II.9.5. Adsorbants à base de polymères

Les adsorbants à base de polymères organiques ont trouvé des applications pour l'élimination des composés organiques, la purification des eaux ou la fabrication des

médicaments. Les polymères de base sont des polystyrènes, des esters polyacryliques ou des résines phénoliques [21].

II.10. Conclusion

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel où des molécules de gaz ou de liquide (adsorbats) se fixe sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intense comme les interaction physiques (force de Van Der Waals) ou les interactions chimiques.

Le phénomène d'adsorption est gouverné par le processus de la cinétique d'adsorption et se modélise par plusieurs lois dite isothermes d'adsorption, en générale par deux lois principales la loi de Freundlich et loi de Langmuir pour l'adsorption mono-soluté et par la loi de Freundlich généralisé et Langmuir généralisé pour l'adsorption compétitive. L'efficacité de l'adsorption dépend de différents caractéristiques d'adsorbat et d'adsorbant.

Il est important de dire qu'aujourd'hui, l'adsorption est une opération utilisé dans des domaines très variés. Mais aussi dans des applications liées aux traitements des eaux destinées à la potabilisation.

III.1. Réseaux de neurones artificiel

III.1.1. Introduction

Les réseaux de neurones sont des systèmes de traitement de l'information dans la structure s'inspire du celle du système nerveux [1]. Vu sa capacité d'auto-apprentissage, cette méthode est utilisée pour résoudre les problèmes les plus complexes [2].

Le domaine de calcul par réseaux de neurones a mûri au cours de la dernière décennie et a trouvé de nombreuses applications industrielles. Les réseaux de neurones sont maintenant couramment utilisés dans les processus de contrôle, de fabrication, de contrôle de la qualité, de la conception du produit, d'analyse financière, de la détection des fraudes, de l'approbation du prêt, de la reconnaissance vocale et d'exploration de données [3].

III.1.2. Historique

Le début des premiers travaux associés à cette étude s'est déroulé dans les années 40 Culloch et Pitts, ont inventé le premier "neurone artificiel", ils font alors une description d'un système simple d'écrivant les propriétés du système nerveux [4].

Un peu plus tard, Donal Hebb 1949, psychologue canadien, tentait d'expliquer les effets d'apprentissage, de mémoire et de conditionnement à partir d'un groupe de la cellule, après la publication de cette théorie, Ressemblât dans les années soixante Davalo et al. 1993, Présente le "Perceptron" ce réseau qui était capables de prendre de bonnes décisions en classifications, a montré son aptitude devant le problème non linéaire [4].

Dans la même période B.Widrow dans le cadre du traitement du signal, analyse d'une loi d'apprentissage proche de celle du perceptron (loi de Windo-Hoff) et construit Adaline qui sera utilisé- en versions multiples Madaline pour apprendre à atténuer le bruit des lignes téléphoniques, celle-ci est à l'origine de l'algorithme de rétro-propagation de gradient. Nilsson 1965, publie la "machine learning" qui construit les fondements mathématiques de l'apprentissage automatique pour la reconnaissance de formes. Ensuite Papert et Minsky ont démontré clairement les limites du perceptron, et la nécessité de plusieurs couches identiques à celui-ci pour résoudre les problèmes les plus complexes [4].

Durant les années 70, les réseaux de neurones semblent être oubliés à jamais. C'est l'évolution des systèmes informatiques et leur disponibilité qui permettent plus facilement la simulation de réseaux de neurones au début des années quatre-vingts. De nouvelles découvertes contribuant au retour de cette approche comme par exemple, le modèle de Hopfield 1982, (les mémoires associatives) est un réseau à apprentissage nn supervisé a architecture généralement interconnectée. S Aamri, J. Anderson et T. Kohonen ont apporté des modèles très intéressants mais ces derniers se sont heurtés aux problèmes d'instabilité et de concept liée aux systèmes

dynamiques, il a fallu attendre1982 où J.Hopfield et MA cohen et S Grossberg ont définitivement réglé le problème de stabilité de réseaux dynamiques en se basant sur la théorie de l'évolution de système physique vers l'équilibre [4].

Le plus grand événement qui est venu propulser les réseaux de neurones par la suite est les résultats du travail de groupe de chercheurs de l'université de Stanford Rumelhart, ont permis la résolution des vieux problèmes en mettant en oeuvre l'algorithme d'apprentissage de rétro- Propagation. Vers la fin des années 1980 on peut dire que les réseaux de neurones sont devenus un domaine de recherche attractif, qui réunit autour d'une thématique commune des mathématiciens, des psychologues, des physiciens, des biologistes, des ingénieurs, des informaticiens [4].

III.1.3. Neurone biologique

Le cerveau humain est considéré comme le siège de l'intelligence, de la créativité, de la conscience, de l'émotivité et de la mémoire. Très tôt l'Homme s'est intéressé à cet objet complexe, en essayant de percer le secret de son mode de fonctionnement. Cette "machine" surprenante est en effet composée des petites cellules très particulières, les neurones. Ce sont des cellules de communication. Elles sont cent milliards dans notre système nerveux ! Autant que le nombre d'étoiles de notre galaxie. Ce sont des cellules branchées qui reçoivent et transmettent à tout instant des signaux électriques au moyen de plusieurs centaines de milliards d'interactions et qui ont la capacité de croître et d'établir sans cesse de nouvelles connexions. Elles forment un gigantesque et inextricable réseau de réseau de neurones qui étend ses prolongements à tout notre corps. Un génial réseau qui règle notre vie [5].

III.1.3.1. Anatomie de neurone

Le neurone est une cellule constituée principalement de trois parties : dendrites, le corps cellulaire et l'axone [6].

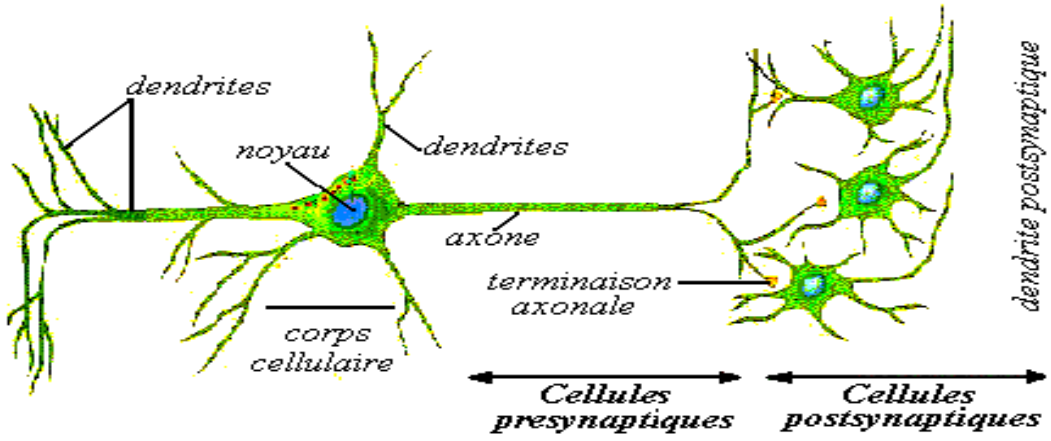


Figure III.1.1 : Anatomie d'un neurone biologique [6].

a. Les dendrites

Elles sont des fines extensions tubulaires. Elles sont ramifiées, ce qui les amène à faire une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire. Cette partie collecte des signaux venant d'autres cellules ou de l'extérieur. La réception des signaux en provenance des autres neurones se fait par des points de contacts appelés synapses. Ces informations, qui ne sont rien d'autre que des impulsions électriques, sont par la suite acheminées vers le corps cellulaire [6].

b. Le corps cellulaire

Il contient le noyau de neurone, recueille les informations reçues et en fait une sommation dite "spatio-temporelles", si le potentiel somatique dépasse un certain seuil, il y a émission d'un potentiel d'action appelé "spike" qui correspond à une oscillation électrique très brève [6].

c. L'axone

Il sert comme moyen de transport pour les signaux émis par le neurone (l'information traitée) vers l'extérieur, et répartie sur les synapses de neurones cibles grâce à arborescence terminale que possède l'axone. Il se distingue des dendrites par sa forme et par les propriétés de sa membrane externe. En effet il est généralement plus long que les dendrites et se ramifie à son extrémité, là où il communique avec d'autres neurones [6].

III.1.4. Neurone formel

Un neurone formel ou artificiel, aussi fréquemment appelé neurone de McCulloch et Pitts, est la représentation mathématique simplifié d'un neurone biologique. Un neurone possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieures, et une sortie. La valeur de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids de connexions ou poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire (dite fonction d'activation) de cette somme pondérée. Le résultat obtenu provoque ou non le déclenchement d'un potentiel d'action suivant le dépassement d'un seuil, et sert à son tour d'entrée à d'autres neurones (figure III.1.2**)**. Un neurone formel peut être défini par les cinq éléments suivants [7].

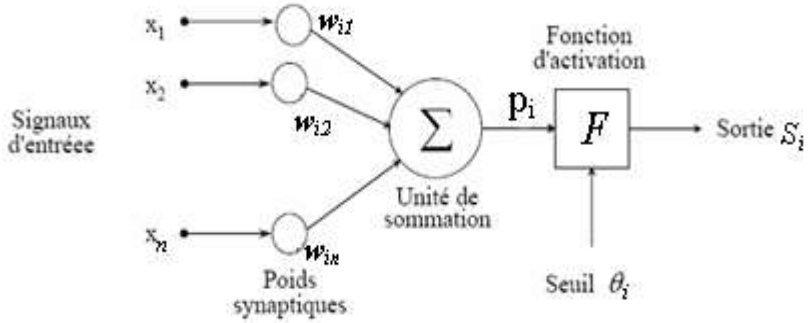


Figure III.1.2 : Neurone formel.

III.1.4.1. Entrées "Xi"

Typiquement, les valeurs d'entrée sont des stimuli externes en provenance de l'environnement ou des sorties d'autres neurones artificiels. Elles peuvent être discrétisées grâce à un ensemble tel que {0,1} ou bien être des valeurs réelles [7].

III.1.4.2. Poids synaptiques "Wi"

La première chose que fait un neurone formel est de calculer la somme pondérée de ses entrées :

$$P = \sum_{i=1}^{n} w_i \; x_i \qquad \text{(III.1.1)}$$

Les poids sont des valeurs réelles qui déterminent la contribution de chaque entrée. Un algorithme d'apprentissage permet de déterminer le meilleur ensemble de poids pour le problème considéré. Trouver l'ensemble optimal est souvent un compromis entre temps de calcul, minimisation de l'erreur et conservation de la capacité de généralisation pour le réseau [7].

III.1.4.3. Seuil "θ"

Le seuil est un nombre réel qui est soustrait de la somme pondérée des valeurs d'entrée [7].

III.1.4.4. Fonctions d'activation d'un neurone formel

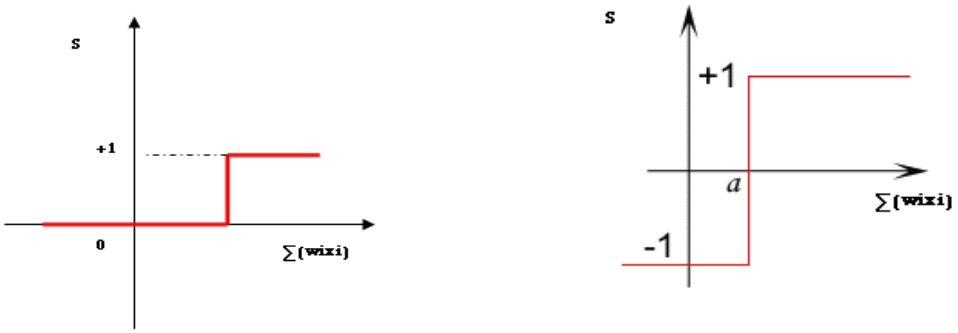
L'état que peut prendre un neurone est en général binaire mais peut aussi bien prendre une valeur discrète ou bien continue. Selon le type de cet état, on aura donc différentes formes pour la fonction de transition (d'activation).

Nous décrivons par la suite les fonctions de transitions les plus utilisées actuellement dans le cadre des réseaux neuronaux [8].

III.1.4.4.1 Fonction binaire a seuil

Elle a été utilisée par *McCulloch* et *Pitts* dans leur modèle du neurone formel. Elle fait passer l'activation du neurone d'une valeur à une autre dès que l'entrée résultante dépasse un certain seuil (équation III.1.2). Le seuillage introduit une non linéarité dans le comportement du neurone. Cependant, il limite la gamme de ses réponses possibles à deux valeurs (figure III.1.3). L'inconvénient de cette fonction est qu'elle n'est pas différentiable, ce qui pose un problème pour les algorithmes basés sur le gradient. L'équation qui définit l'état du neurone est [4] :

$$S = F(P - \theta) = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x - \theta_i\right) \qquad \text{(III.1.2)}$$



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

Figure III.1.3 : Fonction binaire à seuil [4].

III.1.4.4.2. Fonction identité

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

$$S = F(P) = P = \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \qquad \text{(III.1.3)}$$

Nous remarquons que cette fonction admet des valeurs non bornées pour l'état, ce qui peut entraîner des débordements lors de la simulation. Elle est utilisée, entre autre, par Kohonen,T pour construire son modèle de mémoires associatives [4].

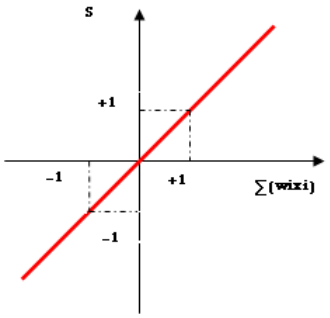


Figure III.1.4 : Fonction identité [4].

III.1.4.4.3. Fonction linéaire à seuil

Cette fonction présente un compromis entre. La fonction linéaire et la fonction seuil : entre ces deux bornes de saturation, elle confère au neurone une gamme de réponses possibles. En modulant la pente de linéarité, on affecte la plage de réponses du neurone (figure.III.1.5) [4].

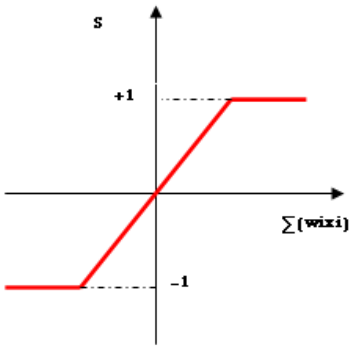


Figure III.1.5 : Fonction linéaire à seuil [4].

III.1.4.4.4. Fonction continue non linéaire

a. Fonction sigmoïde exponentielle

La fonction sigmoïde est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée. Vu ses nombreux avantages (continuité et différentiable), ce type de fonction est généralement employé dans le réseau de neurones multicouches (figure.III.1.6). L'équation qui définit l'état du neurone est [4].

$$F(P)=\frac{1}{1+e^{-aP}} \qquad \text{(III.1.4)}$$

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

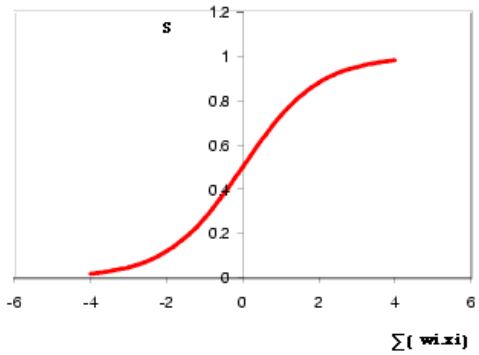


Figure III.1.6 : Fonction sigmoïde exponentielle [4].

b. Fonction sigmoïde tangentielle

C'est une autre fonction sigmoïde forte répandue (figure III.1.7). L'équation qui définit l'état du neurone est [4].

$$F(P)=\frac{1-e^{-aP}}{1+e^{-aP}} \qquad \text{(III.1.5)}$$

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

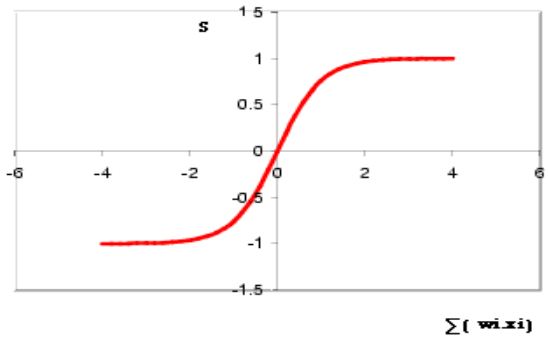


Figure III.1.7 : Fonction sigmoïde tangentielle [4].

III.1.4.4.5. Fonction Gaussienne

Cette fonction n'est pas monotone croissante, elle est souvent employée dans les réseaux RBF [4].

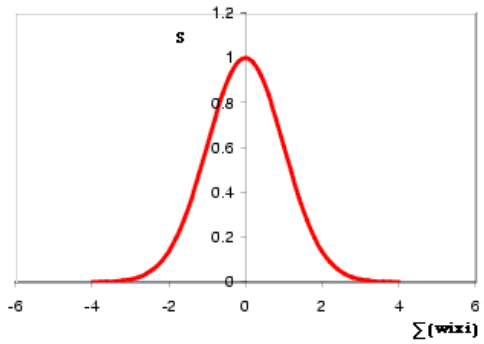


Figure III.1.8 : Fonction gaussienne [4].

Dans une étude comparative de fonction d'activation, la fonction sigmoïde s'est révélée meilleure en termes de capacité d'approximation Mhaskar H et Micchelli C, ont établi une relation entre la précision de l'approximation, le nombre d'unités cachées dans un réseau à une seule couche cachée et la régularité de la fonction d'activation. D'après leurs théorèmes, plus la fonction d'activation est régulière, plus la précision de l'approximation est bonne. Cependant Fombellida et al. 1990. Ont constaté que l'utilisation de fonction d'activation non monotone peut présenter certains avantages : accélération de l'apprentissage, réduction du nombre d'unités cachées etc [4].

III.1.4.5. Sortie du neurone "S"

Le neurone formel calcul sa sortie grâce à (l'équation III.1.6), elle peut être discrète ou réelle selon la fonction d'activation utilisée.

$$S = F\left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i - \theta\right) = F\left(\sum_{i=0}^{n} w_i x_i\right) \qquad \text{(III.1.6)}$$

Où θ : biais

Une fois que la sortie est calculée elle peut être passée à un autre neurone (ou groupe de neurones) ou directement vers l'extérieur [4].

III.1.5. Réseau de neurones formels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels regroupent en réseaux un certain nombre de neurones formels connectés entre eux de diverses manières. Un réseau est défini par sa topologie, qui représente le type de connexion existant entre les divers neurones du réseau, par la fonction d'activation qui le caractérise et par les méthodes d'apprentissage utilisées pour trouver une relation non linéaire optimale par approximation entre les variables d'entrées et de sorties [3].

III.1.5.1. Typologies de réseau de neurone artificiel

Les neurones sont connectés entre eux de diverses manières :

a. Réseau multicouche à connexion total

Les neurones sont arrangés par couche. Il n'y a pas de connexion entre neurones d'une même couche et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches avalent.
Habituellement, chaque neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et celle-ci seulement. Ceci nous permet d'introduire la notion de sens de parcours de l'information (de l'activation) au sein d'un réseau et donc définir les concepts de neurone d'entrée, neurone de sortie. Par extension, on appelle couche d'entrée l'ensemble des neurones d'entrée, couche de sortie l'ensemble des neurones de sortie, Les couches intermédiaires n'ayant aucun contact avec l'extérieur sont appelés couches cachées [1].

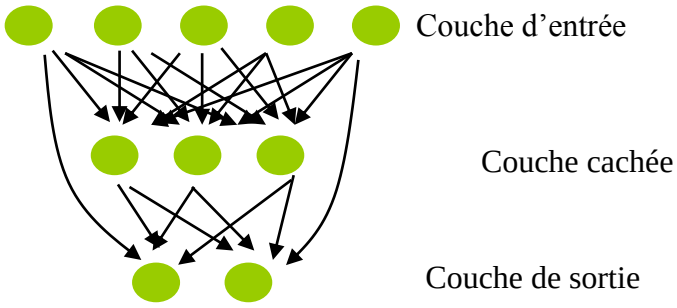


Figure III.1.9 : Réseau multicouche.

b. Réseau à connexions locales

Il s'agit d'une structure multicouche, mais qui à l'image de la rétine, conserve une certaine topologie. Chaque neurone entretien des relations avec un nombre réduit et localisé de neurones de la couche avale (figure.III.1.10). Les connexions sont donc moins nombreuses que dans le cas d'un réseau multicouche classique [1].

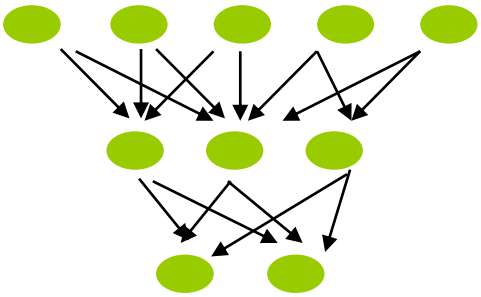


Figure III.1.10 : Réseau à connexions locales.

c. Réseau à connexions récurrentes

Les connexions récurrentes ramènent l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau multicouche. Ces connexions sont le plus souvent locales [1].

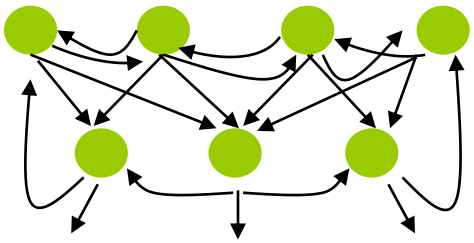


Figure III.1.11 : Réseau à connexions récurrentes.

d. Réseau à connexion complexe

C'est la structure d'interconnexion la plus générale. Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau [1].

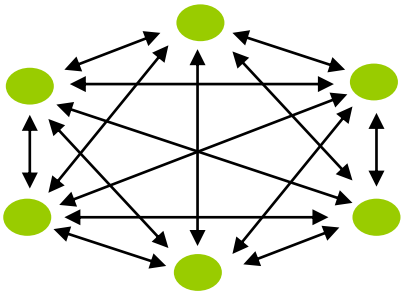


Figure III.1.12 : Réseau à connexion complexe.

III.1.5.2. Classification des réseaux de neurones

III.1.5.2.1. Réseaux de neurones statiques (réseaux non bouclés)

Un réseau de neurones non bouclé est représenté par un graphe acyclique (figure III.1.13**)** : les nœuds représentent les neurones et les arêtes représentent les connexions de ces neurones. Si on se déplace dans le réseau à partir d'un neurone quelconque en suivant les connexions, on ne peut pas revenir au neurone de départ [9].

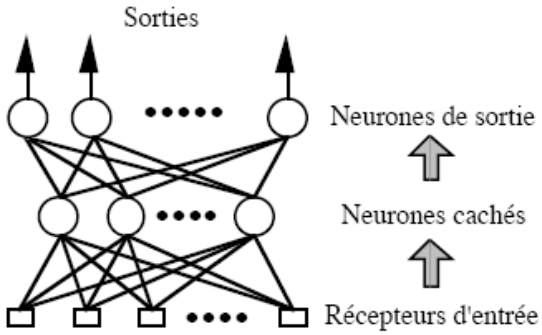


Figure III.1.13 : Exemple de réseau de neurones non bouclé [9].

III.1.5.2.2. Réseaux de neurones dynamiques ou réseaux bouclés (ou récurrents)

Un réseau de neurones bouclé a un graphe de connexions cycliques (figure III.1.14) : lorsque nous nous déplaçons dans le réseau en suivant le sens des connexions, il est possible de trouver au moins un chemin qui revient à son point de départ (cycle). La sortie d'une cellule du réseau peut donc être fonction d'elle-même. Cela n'est évidemment concevable que si la notion de temps est explicitement prise en considération**.**

A chaque connexion d'un réseau de neurones bouclé, outre un poids comme pour les réseaux non bouclés, est attaché un retard, multiple entier (éventuellement nul) de l'unité de temps choisie. Une grandeur, à un instant donné, ne pouvant pas être fonction de sa propre valeur au même instant, tout cycle du graphe du réseau doit avoir un retard non nul [9].

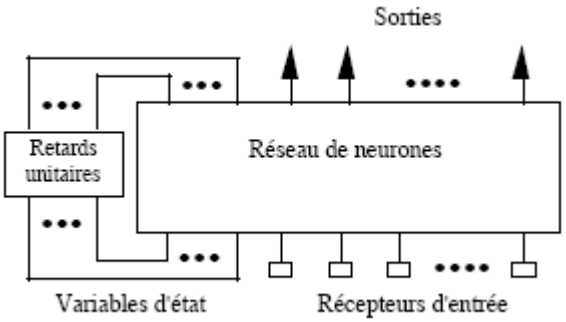


Figure III.1.14 : Exemple de réseau de neurones bouclé.

III.1.5.3. Type d'apprentissage

L'apprentissage est une phase du développement d'un réseau de neurones durant laquelle le comportement du réseau est modifié jusqu'à l'obtention du comportement désiré. "C'est-à-dire un changement dans la valeur des poids qui relient les neurones d'une couche à l'autre [10].

III.1.5.3.1 Apprentissage supervisé

L'apprentissage supervise ou l'apprentissage associatif, comme il est montré sur la Figure III.1.15, le réseau adaptatif *w* compare les sorties *y* en utilisant une fonction d'activation *f* (*d*, *y*)

des entrées *u*. Les différentes réponses sont connues a priori. On dispose d'une base d'apprentissage qui contient un ensemble d'observation sous forme des couples entrées/sorties associées, les poids sont modifiés en fonction des sorties désirées [11].

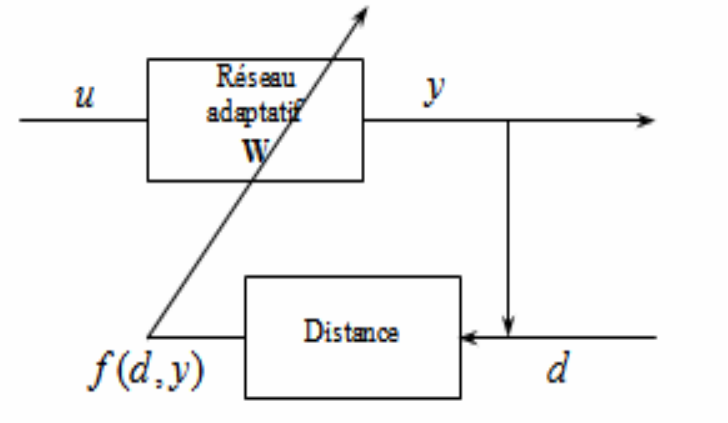


Figure III.1.15 : Apprentissage supervisé [11].

III.1.5.3.2. Apprentissages non supervisé

L'apprentissage auto organisation, comme il est montré sur la Figure III.1.16, est base sur la détermination des probabilités possible d'élaboration de modèle adéquate pour le système à modéliser.

L'apprentissage auto organisation utilise les entrées de système seulement, sans le comportement de référence [11].

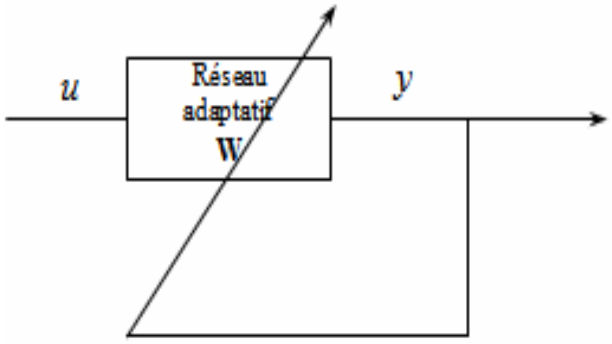


Figure III.1.16 : Apprentissage non supervisé [11].

III.1.5.4. Méthode de la rétro propagation du gradient (RPG)

III.1.5.4.1. La théorie de l'algorithme d'optimisation de la rétro propagation du gradient

L'apprentissage se fait le plus souvent avec l'algorithme de la rétro-propagation du gradient de l'erreur (RPG). Il a été crée en généralisant les règles d'apprentissage de Widrow-Hoff 1960) aux réseaux mono et multicouches à fonction de transfert non linéaire. Le but est d'ajuster les poids synaptiques et les biais pour lesquels la fonction de coût des moindres carrés, calculée sur les points de l'ensemble d'apprentissage, soit minimale.

A chaque couple entrée/sortie, une erreur est calculée, le gradient de l'erreur est déterminé. Ce gradient est la dérivée partielle de l'erreur par rapport au poids synaptique. Par la RPG, les poids et les biais sont modifiés sur le réseau. Soit en ligne (les poids sont modifiés après chaque exemple de l'ensemble d'apprentissage) ou en paquet (les poids sont modifiés après que tous les exemples aient défilé). On réitère ces calculs jusqu'à l'obtention du critère d'arrêt. C'est un algorithme utilisé pour l'apprentissage de fonction, la reconnaissance de formes et la classification. Voyons, le cas le plus simple, celui du Perceptron [3].

III.1.5.4.2. Réseaux de neurones monocouches (perceptron)

Le perceptron peut être considéré comme le premier des RNA. Il fut mis au point dans les années cinquante par Rosenblatt 1958. Comme son nom l'indique, le perceptron se voulait un modèle de l'activité perspective. Il se compose d'une rétine et d'une couche qui donne la réponse correspondant à la simulation donnée en entrée. Il existe 2 types de perceptrons : les perceptrons « feed-forward » et les perceptrons récurrents. Les perceptrons récurrents sont ceux qui alimentent leurs entrées avec leurs sorties, par opposition aux perceptrons feed-forward.

L'idée générale de la technique de la rétropropagation du gradient est de chercher le minimum de la fonction du coût (sortie désirée-sortie calculée) qui dépend des poids synaptique Wi et ce par itération successive [9].

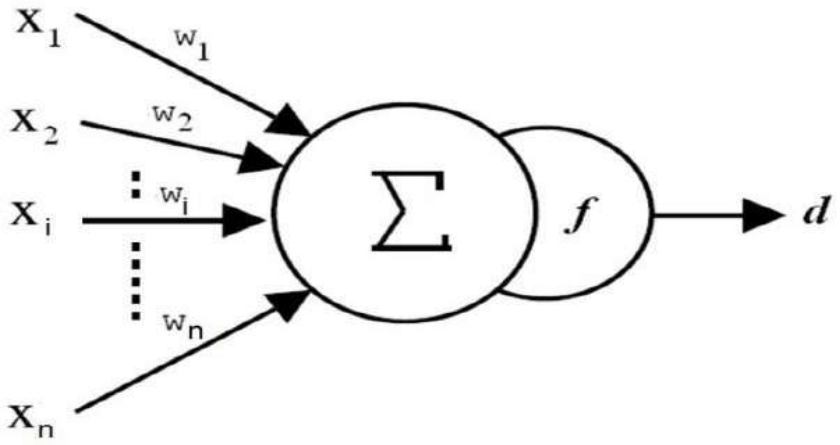


Figure III.1.17 : Perceptron non récurrent ou feed-forward à une sortie [9].

L'algorithme se déroule comme suit :

1. Initialiser les poids Wi de maniéré aléatoire.
2. Propager le signal de valeurs de l'entré vers la couche de sortie.
3. Calculer le gradient de l'erreur.
4. Corriger W_i en direction inverse du gradient (la rétro-propagation).

5. Continuer les étapes 2 et 3 tant que l'écart entre les W_i de deux époques successives est grand. Une époque représente un cycle propagation – rétro-propagation, appelée aussi itération [3].

III.1.5.4.3. Réseaux de neurones multicouches

A. Introduction

Un perceptron linéaire à seuil est bien adapté pour des échantillons linéairement séparables. Cependant, dans la plupart des problèmes réels, cette condition n'est pas réalisée. Un perceptron linéaire à seuil est constitué d'un seul neurone. On s'est très vite rendu compte qu'en combinant plusieurs neurones le pouvoir de calcul était augmenté. La notion de perceptron multicouche (PMC) a ainsi été définie. On considère une couche d'entrée qui correspond aux variables d'entrée, une couche de sorties, et un certain nombre de couches intermédiaires (couches cachées). Les liens n'existent qu'entre les cellules d'une couche avec les cellules de la couche suivante [1].

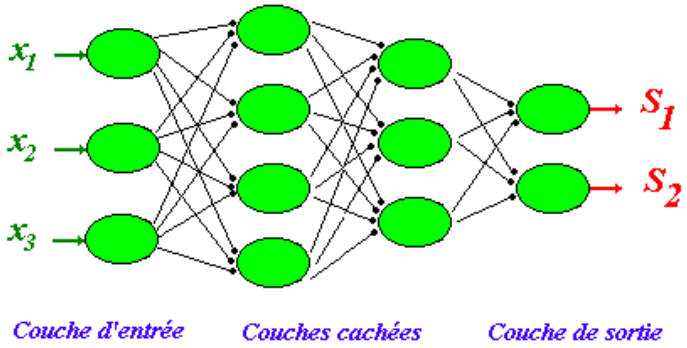


Figure III.1.18 : Réseaux multicouches PMC [1].

B. Algorithme de rétropropagation du gradient (Cas du perceptron multicouche)

Le PMC a une structure bien particulière : ses neurones sont organisés en couches successives (figure III.1.19). Chaque neurone d'une couche reçoit des signaux de la couche précédente et transmet le résultat à la suivante, si elle existe. Les neurones d'une même couche ne sont pas interconnectés. Un neurone ne peut donc envoyer son résultat qu'à un neurone situé dans une couche postérieure à la sienne [9].

L'orientation du réseau est fixée par le sens unique de propagation de l'information, de la couche d'entrée vers la couche de sortie. Pour les réseaux considérés, les notions de couches d'entrée et de sortie sont donc systématiques. Dans ce qui suit un RNA à une couche cachée est utilisé (figure III.1.19).

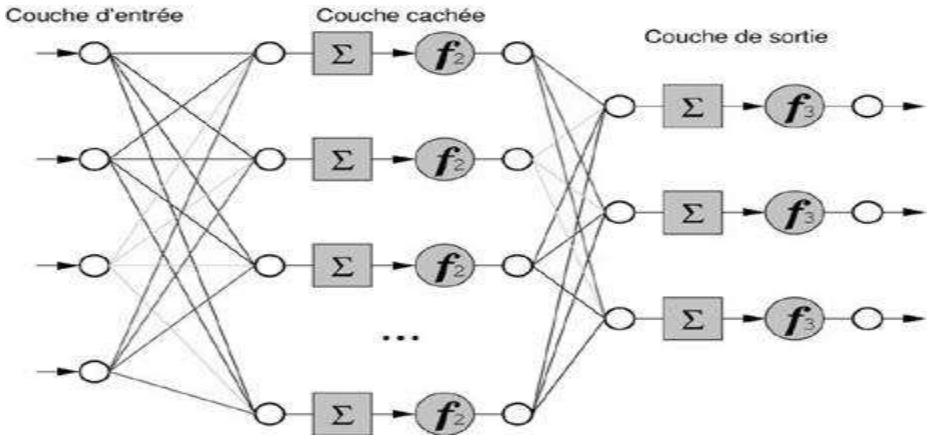


Figure III.1.19 : Perceptron multicouche [9].

La procédure de l'élaboration de l'algorithme de la rétro-propagation du gradient dans sa version de base se résume comme suit :

- Initialisation des poids à de petites valeurs aléatoires dans l'intervalle [-0.5, 0.5].
- Normalisation des données d'apprentissage pour augmenter les performances.
  Cette étape est fortement recommandée pour éviter la saturation des fonctions d'activation utilisées, qui sont généralement dans le perceptron multicouche de type sigmoïde.
- Pour chaque donnée d'apprentissage q :
- Calculer les sorties simulées en propageant les variables de l'entrée vers la sortie.
- Ajuster les poids en rétro-propageant l'erreur calculée.

Répéter cette étape jusqu'à un nombre maximum d'itérations (époques) ou jusqu'à ce que la racine de l'erreur quadratique moyenne (MSE) soit inférieure à un certain seuil fixé par le concepteur du RNA [9].

III.1.5.5. Variantes de l'algorithme de rétropropagation

Depuis son introduction, l'algorithme de rétro-propagation a été largement étudié et plusieurs modifications y ont été apportées. L'algorithme de base converge très lentement pour les réseaux multicouches. Pour certaines tâches complexes, la méthode ne permet pas d'aboutir à une solution. Les variations apportées à l'algorithme rétro-propagation ont pour objectifs l'accélération de la convergence du processus d'apprentissage et l'amélioration de la capacité de généralisation. De nombreuses techniques existent, plus ou moins rapide, performant et gourmand en mémoire vive. Il apparaît que la technique de Levanberg-Marquardt est un algorithme très rapide [9].

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

$$w^{t+1} = w^t - \left(H^t + \eta^t I\right)^{-1} \nabla E^t \qquad \text{(III.1.7)}$$

Avec I : matrice identité

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

Les méthodes de minimisation présentées jusqu'ici se basent sur l'utilisation de dérivés de la fonction coût. Une autre approche consiste à utiliser des procédures de minimisation stochastiques ou les algorithmes génétiques. Ces algorithmes effectuent une recherche globale et présentent par conséquent mois de risques d'aboutir à des minimas locaux assez superficiels. Ils nécessitent des calculs plus lourds [9].

III.2. Modélisation (optimisation) des Modèles d'adsorption

III.2.1. Introduction

L'optimisation est devenue une discipline incontournable du monde moderne dans lequel nous vivons, car celui-ci est sujet à une compétition internationale excessive et croissante.

Les algorithmes d'optimisation ont été développés dans pratiquement plusieurs problèmes économiques et industriels dans le but de maximiser ou minimiser toutes sortes de choses, par exemple maximiser les profits tout en minimisant les pertes, améliorer si possible de façon optimale certains processus de fabrication ou les fonctionnalités de certains objets ou produits. Ainsi, l'optimisation entre en jeu dans beaucoup de domaines scientifiques : conception de moteurs électriques, changement d'orbite d'un satellite, météo, biologie-mathématique, génie des procédés chimiques [4].

III.2.2. Formulation du problème d'optimisation

C'est l'étape la plus délicate du processus de conception car, là aussi, la formulation d'un problème n'est jamais unique, en particulier la définition des fonctions caractérisant les performances du système. Elle consiste à définir de façon précise :

1. La fonction objectif.
2. Les paramétré de conception.
3. Les éventuelles contraintes liées à la fabrication ou à l'utilisation du dispositif.
4. Les contraintes ajoutées par le concepteur [12].

III.2.3. Classification des problèmes d'optimisation

Les méthodes d'optimisations sont classées, selon le mode de recherche de l'optimum, en deux grands groupes : les méthodes déterministes et les méthode stochastiques [12].

III.2.3.1. Méthode déterministes

Ces méthodes peuvent être subdivisé en plusieurs sous classe illustrée dans la figure III.2.1.

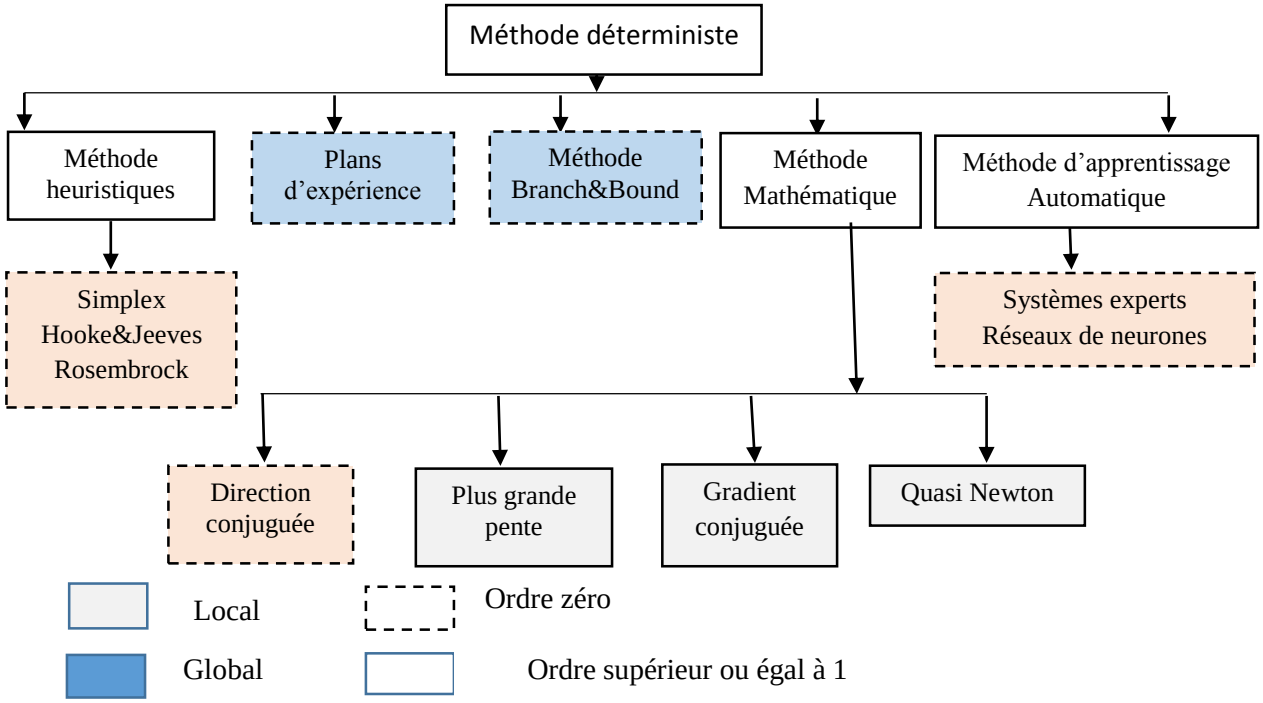


Figure III.2.1 : Méthodes d'optimisation déterministes [12].

III.2.3.2. Méthodes stochastiques

Les méthodes d'optimisation stochastiques s'appuient sur des mécanismes de transition probabilistes et aléatoire. Cette caractéristique indique que plusieurs exécutions successives de ces méthodes peuvent conduire à des résultats différents pour une même configuration initiale d'un problème d'optimisation.

Ces méthodes ont une grande capacité à trouver l'optimum global du problème. Contrairement à la plupart des méthodes déterministes, elles ne nécessitent ni point de départ, ni la connaissance du gradient de la fonction objectif pour atteindre la solution optimal. Elles sont d'ordre zéro. Cependant, elles demandent un nombre important d'évaluations de la fonction objectif. La figure III.2.2 présente les méthodes stochastiques les plus utilisées.

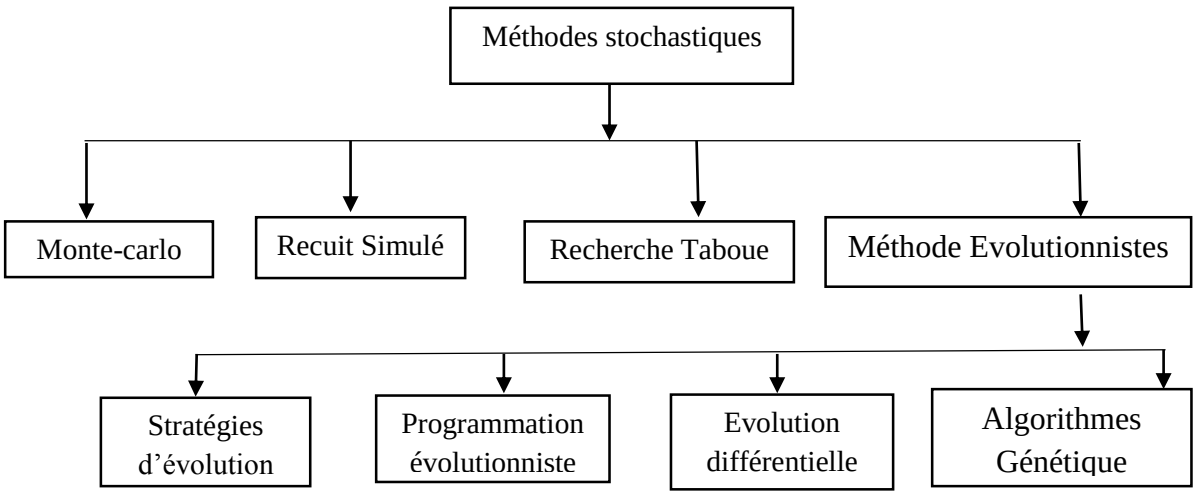


Figure III.2.2 : Méthode d'optimisation stochastiques [12].

III.2.4. Algorithme génétique

III.2.4.1. Introduction

Il y a déjà deux siècles, Charles Darwin observa les phénomènes naturels et fit plusieurs constatations Darwin 1859. En effet, l'évolution n'agit pas directement sur les êtres vivants, mais elle opère en réalité sur l'ADN contenu dans les chromosomes.

Cette même évolution a deux composantes : la sélection et la reproduction. La sélection garantit une reproduction plus fréquente des chromosomes des êtres vivants les plus robustes, alors que la reproduction, quant à elle, est la phase durant laquelle s'effectue l'évolution.

La terminologie employée dans les AG est empruntée à la génétique : les chromosomes sont les éléments à partir desquels sont élaborées les solutions (individus) [13].

Ces chromosomes sont regroupés en population et la combinaison des chromosomes est l'étape de reproduction. Celle-ci se réalise à l'aide d'un opérateur de croisement et/ou un opérateur de mutation. D'autres notions sont propres au domaine des *AG* tel que l'indice de qualité (fitness), également appelé indice de performance, qui est une mesure permettant de classer les chromosomes. Il en va de même pour la fonction d'évaluation ou fonction coût qui représente la formule théorique permettant de calculer l'indice de qualité d'un chromosome [13].

Le but principal de ces algorithmes est de trouver une solution pour des problèmes difficiles - des problèmes où on ne connaît pas de méthodes exactes pour les résoudre en temps raisonnable.

Les algorithmes génétiques sont appliqués dans divers domaines pour résoudre des problèmes d'optimisation ou de recherche. Par exemple : la conception topologique de réseaux téléinformatiques à commutation de paquets, la recherche d'informations, des applications en économie [14].

III.2.4.2. Définitions de base des algorithmes génétiques

On cite quelques définitions des constituants des algorithmes génétiques :

Population : c'est un ensemble d'individus, qui est généré de façon aléatoire selon le nombre de chromosome.

Individu : est un membre de la population qui porte plusieurs chromosomes.

Chromosome : c'est un ensemble de variables pour l'individu.

Gène : c'est un segment de base de chromosome. Il caractérise la valeur d'une variable de la solution au problème que traite l'algorithme génétique.

Locus : c'est la position du gène dans le chromosome.

Allèle : c'est un symbole pour coder un gène. Dans la génétique naturelle on utilise quatre lettres ATCG, ou en général on utilise un alphabet binaire 1 ou 0.

Mutation : changement aléatoire d'un allèle au cours de la phase de reproduction.

Croisement : échange de position entre des allèles de deux gènes de deux individus différents.

Reproduction : duplication par croisement et mutation des chromosomes pour donner naissance à de nouveaux individus.

Fonction objective : fonction quantifiant les performances d'un objectif visé : masse minimum, résistance maximum, ...

Fonction d'adaptation ou fonction de performance : fonction regroupant plusieurs fonctions objectives et quantifiant les performances d'un individu avec une valeur numérique [15].

III.2.4.3. Fonctionnement des algorithmes génétiques

Tout algorithme génétique à une structure commune, il opère de la même manière et suivent la même méthodologie. Chaque algorithme génétique est déterminé par son cycle de base, qui est représenté par la figure III.2.3.

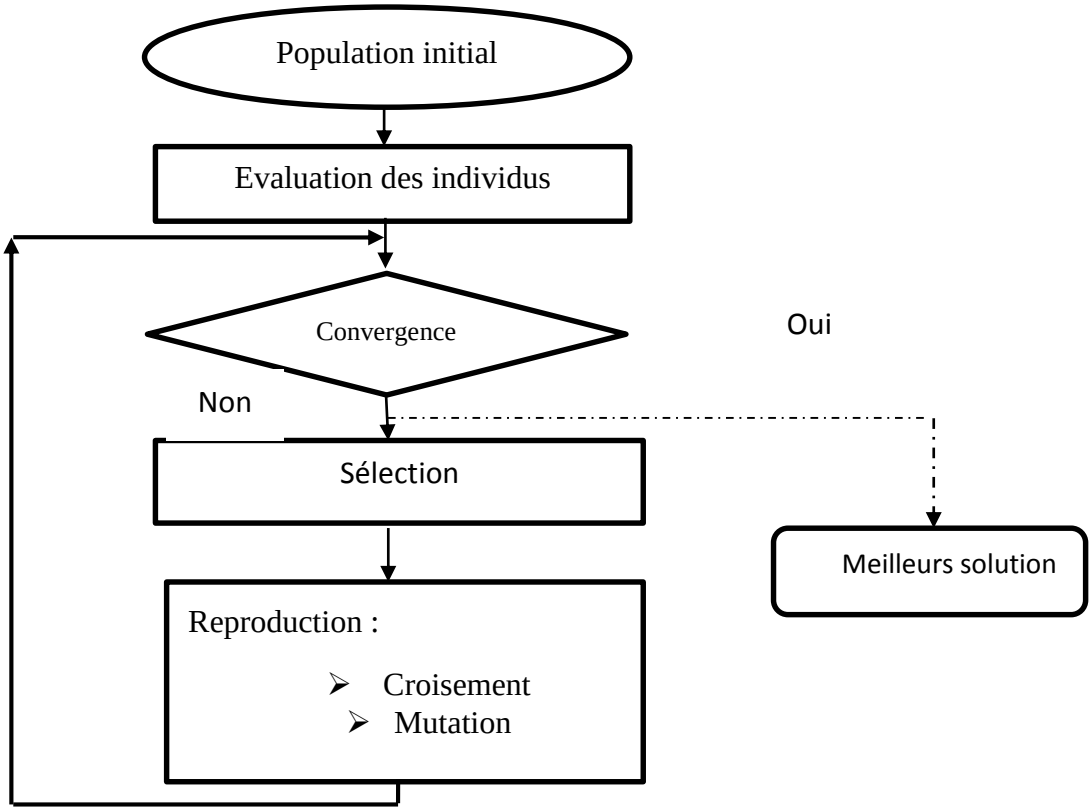


Figure III.2.3 : Structure de l'algorithme génétique [15].

III.2.4.3.1. Le codage

La première opération dans les algorithmes génétiques est le codage qui est essentiel pour présenter les gènes sous forme des valeurs binaire, alphabet, d'où l'individu devient coder [16].

III.2.4.3.2. Génération de la population initiale

C'est la première étape qui commencée par le choix d'un ensemble d'individus ou solutions qui sont générée de façon aléatoire pour former la population initiale. Elle est très importante la création de la population initiale pour obtenir une population d'individus non homogène qui sera la base de travail pour les générations futures [16].

III.2.4.3.3. La fonction d'adaptation

Pour évaluer un individu mieux adapter qu'aux autres, on utilise une fonction d'adaptation qui lie chaque individu a une valeur, cette fonction est appelée aussi fitness [16].

III.2.4.3.4. Les opérateurs de reproduction

Pour faire l'évolution et la reproduction on a besoin de trois opérateurs : la sélection pour sélectionner, le croisement et la mutation pour créer, et un opérateur optionnel, l'élitisme pour évaluer et reproduire [16].

III.2.4.3.4.1. Sélection

La sélection sert à choisir dans l'ensemble de la population les meilleurs individus qui participeront à la reproduction et qui ont plus de chance de survivre.

Nous présenterons ici les deux méthodes les plus connus [16] :

La roulette

Cette méthode est la plus connue et la plus utilisée. La roue est divisée selon le nombre d'individus dans la population. La taille de chaque secteur qui correspond à chaque individu est proportionnel à l'adaptation de chacun d'eux. Les individus les mieux adaptés ont donc plus de chance d'être tirés au sort lors du d´enroulement du jeu (figureIII.2.4).

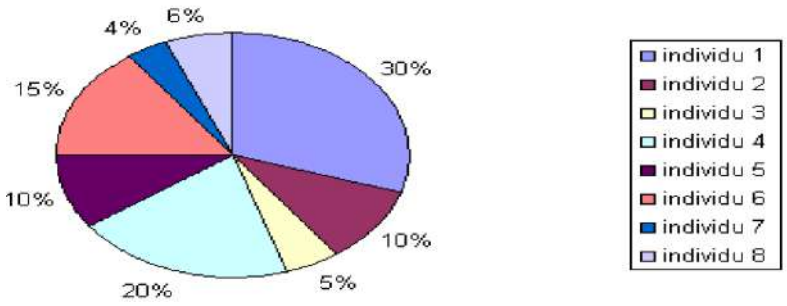


Figure III.2.4 : La roulette [16].

Le tournoi

Comme dans les tournois du sport (foot), il fait affronter deux ou plusieurs individus afin que le meilleur gagne (figure III.2.5).

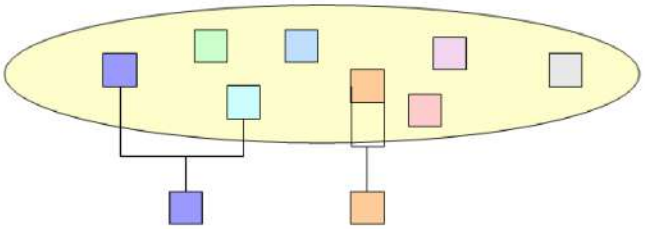


Figure III.2.5 : Le tournoi entre deux individus avec rééligibilité [16].

III.2.4.3.4.2. Le Croisement ou crossover

L'opérateur de croisement génère des couples d'enfants, il est appliqué avec une probabilité *Pc* (généralement autour de 0.6) et d'autres éléments *P* sont sélectionnés en fonction de leur adaptation [16].

On prend deux parents qui sont présentés par des chromosomes (chaînes de bits) et on effectue un découpage à un point quelconque pour obtenir deux nouveaux enfants, chaque enfant porte les deux chromosomes des deux parents (figure III.2.6) [16].

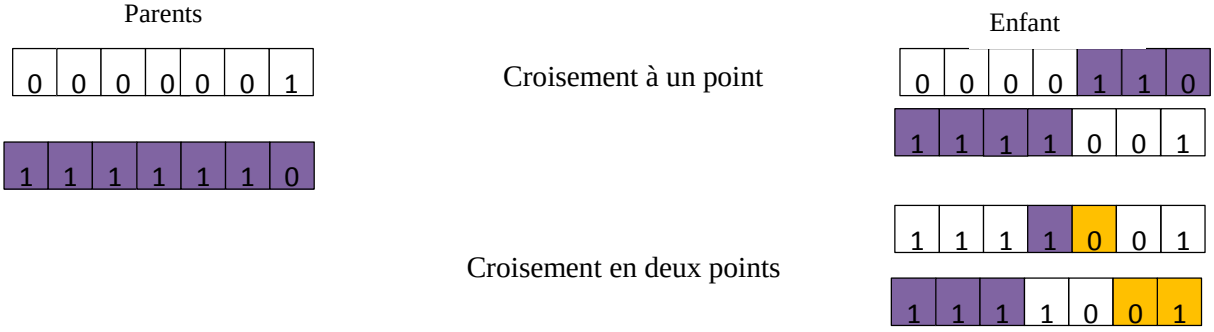


Figure III.2.6 : Type de croisement [16].

III.2.4.3.4.3. La mutation

D'une manière classique, la mutation modifie aléatoirement, un petit nombre de gènes, avec un faible taux de probabilité. L'opérateur de mutation est appliqué avec la probabilité *Pm* (Pm est généralement très inférieur à *Pc*) et génère des individus mutés P' [14].

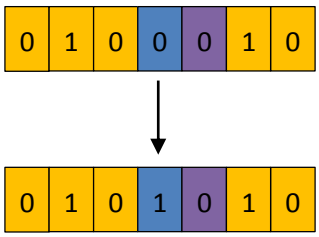


Figure III.2.7 : Mutation de gêne [14].

III.2.4.3.5. L'élitisme

Cet opérateur optionnel garde l'individu le mieux adapte´ d'une génération à la suivante jusqu'à un nouveau élitiste apparaitre sinon il reste toujours la solution du problème [14].

III.2.4.3.5. Critères d'arrêt

Les calculs s'arrêtent si :

1-L'optimum est apparu

2- Le nombre maximum de générations est atteint.

3-La population n'évolue plus ou l'évolution est très lente [14].

III.2.4.2. Algorithme d'optimisation par ajustement des courbes des moindres carrés (Lsqcurve fit)

La moindre carré est une méthode d'ajustement de courbe qui a été populaire pendant une longue période, il minimise le carré de l'erreur entre les données originales et les valeurs prédites par l'équation. Bien que cette technique ne soit pas la méthode la plus statistiquement robuste d'ajustement d'une fonction à un ensemble de données, elle présente l'avantage d'être relativement simple (en termes de puissance de calcul requise) et d'être bien comprise.

La principale faiblesse de la méthode des moindres carrés est sa sensibilité aux valeurs aberrantes dans les données. Si un point de données est largement différent de la majorité des données, il peut fausser les résultats de la régression. Pour cette raison, les données doivent toujours être examinées quant au caractère raisonnable avant le montage.

L'ajustement général de la courbe est basé sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt et calculée en utilisant une procédure itérative. L'identification des paramètres des modèles d'adsorption est faite en utilisant la fonction lsqcurvefit de Matlab [17].

III.2.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons décrit les outils nécessaires à la modélisation du phénomène d'adsorption par les réseaux de neurones artificiels (RNA), en se basant surtout sur les perceptrons multicouches. J'ai discuté les notions associées à ce type de développement tel que l'architecture d'un réseau et ses paramètres de base comme les fonctions d'activations, le processus d'apprentissage et tous les phénomènes relatifs. Nous avons aussi présenté des concepts de base et des généralités sur les algorithmes génétiques, en se basant surtout sur le processus de fonctionnement tels que la population initiale, la fonction d'adaptation et les opérateurs de reproduction.

Le chapitre suivant sera consacré aux résultats et discussion pour mieux comprendre le phénomène étudié par les différentes méthodes.

Contribution 1. Modélisation de l'adsorption compétitive des colorants à l'aide de réseaux de neurones

IV.1.1. Introduction

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou avec un niveau de traitement insuffisant : cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [1].

Il est donc primordial de limiter le plus possible la pollution en mettant en place une filière de traitement adaptée intégrant une unité de décoloration. Précipitation, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc [1]. L'adsorption a été avérée être une excellente méthode pour l'élimination de colorants dans les eaux usées, en raison de ses avantages importants tels que son faible coût, sa rentabilité et sa simplicité)[2].

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) ont acquis une grande popularité durant la dernière décennie en raison de leur parallélisme élevé, de leur robustesse et de leur capacité inhérente à extraire à partir des données expérimentales, les relations fortement non-linéaires et complexes entre les variables du problème sans aucune connaissance détaillée du système [3].

Raison pour laquelle, dans cette contribution, la modélisation neuronale a été adoptée pour la modélisation de l'adsorption compétitive des colorants en considérant le phénomène physique comme une boite noire et en utilisant seulement une base de données qui caractérise ce phénomène.

IV.1.2. Méthodologie de modélisation par RNA

La méthodologie à suivre peut-être schématisée conformément à l'organigramme de la figure (IV.1.1) qui résume les étapes d'élaboration et de calcule par le RNA.

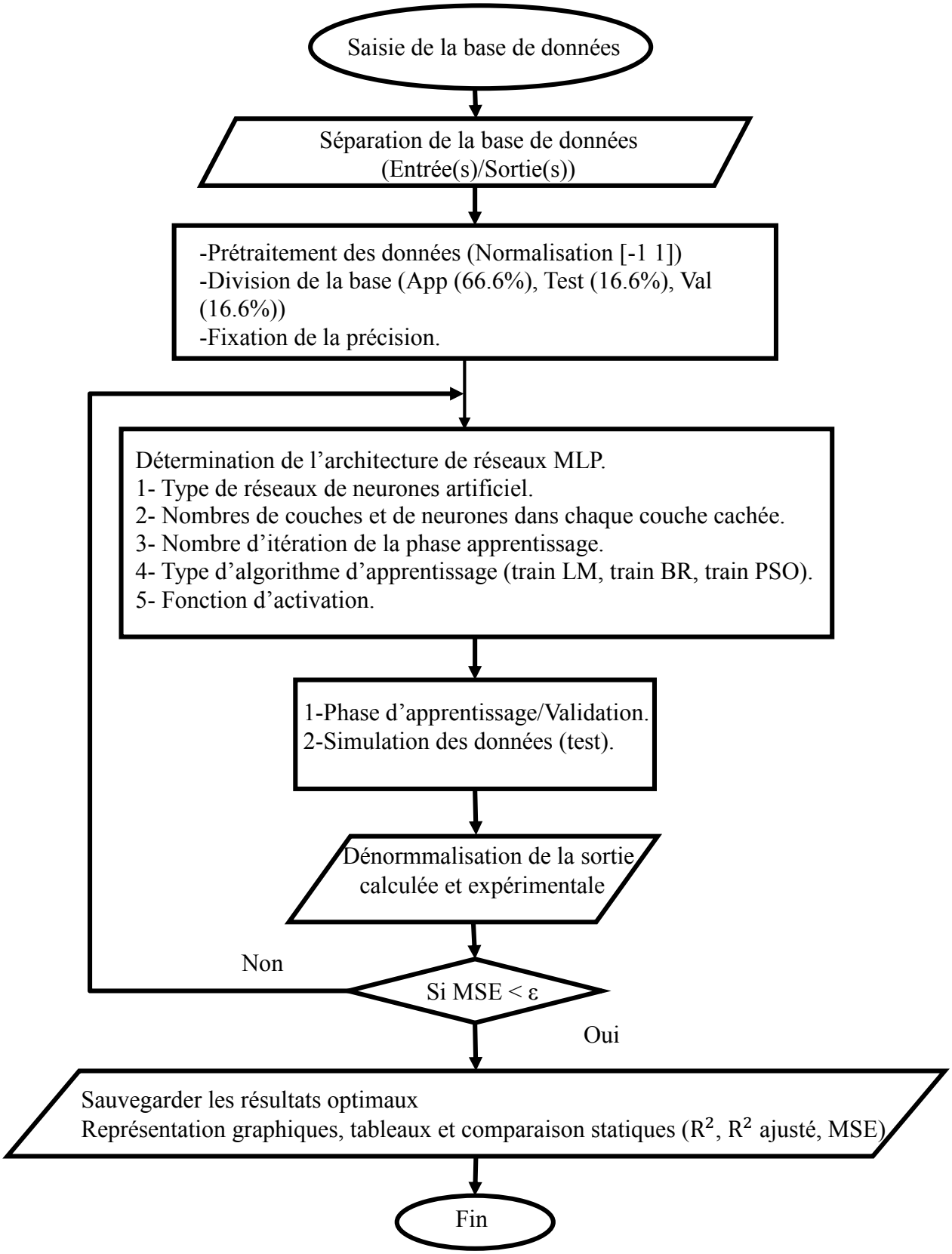


Figure IV.1.1 : Organigramme de la méthodologie de calcul du RNA.

IV.1.2.1. Collection de la base de données

La base de données (λ_{max}, Masse moléculaire, Concentration initial, masse de l'adsorbant, temps, quantité adsorbée) est constituée des données expérimentales à différentes masse d'adsorbant (0.025g, 0.05g, 0.075g, 0.1g, 0.125g), à différentes concentrations initiales des colorants (300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, 600 mg/l) et à différents types de sels ($NaHCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_4) pour deux systèmes mono-composant et multi-composants. Cette base est tiré directement à partir de l'article [4].

Tableau IV.1.1. Sources de la base de données.

L'article	Adsorbats	Adsorbants	Points	Références
Article	Acide Blue 92 + Direct Green 6 + Direct Red 31	GPN	414	[5]

On prend la base de données à partir des résultats suivant qui sont basés sur les résultats obtenus par les auteurs de l'article [4] , et les données des graphes sont tracées à l'aide de logiciel Digitizer

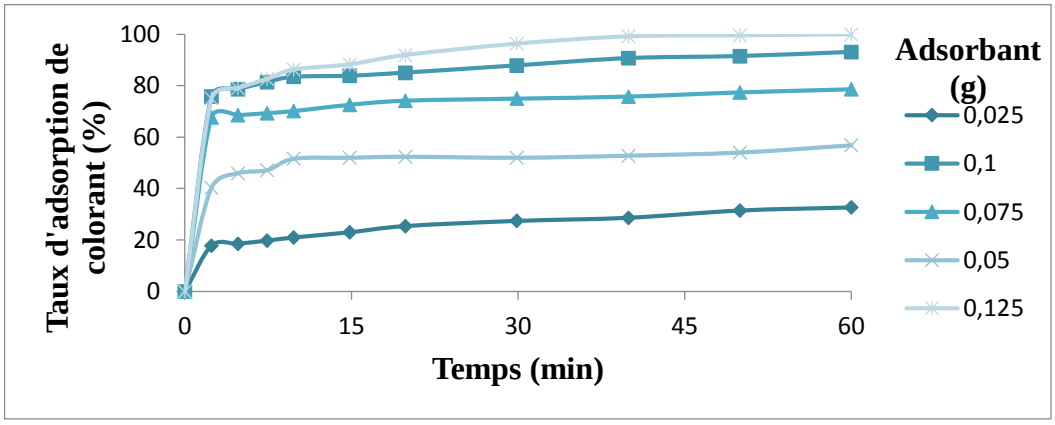


Figure IV.1.2 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

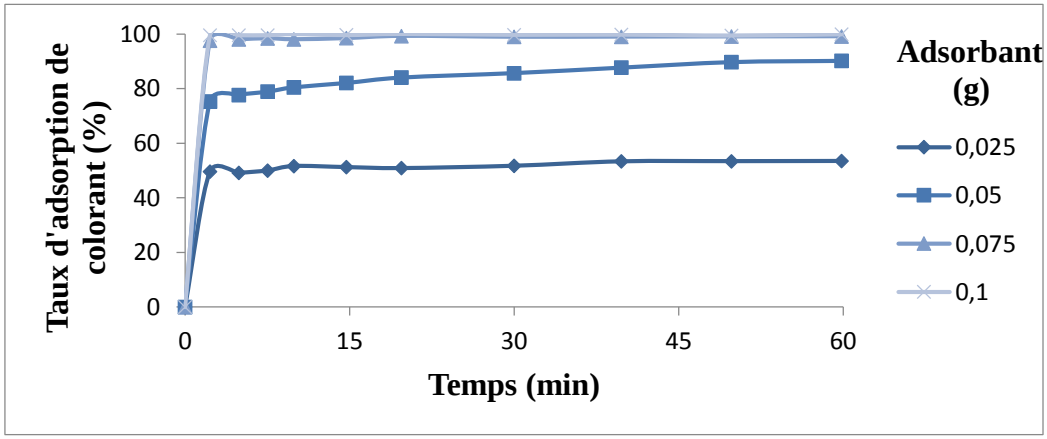


Figure IV.1.3 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

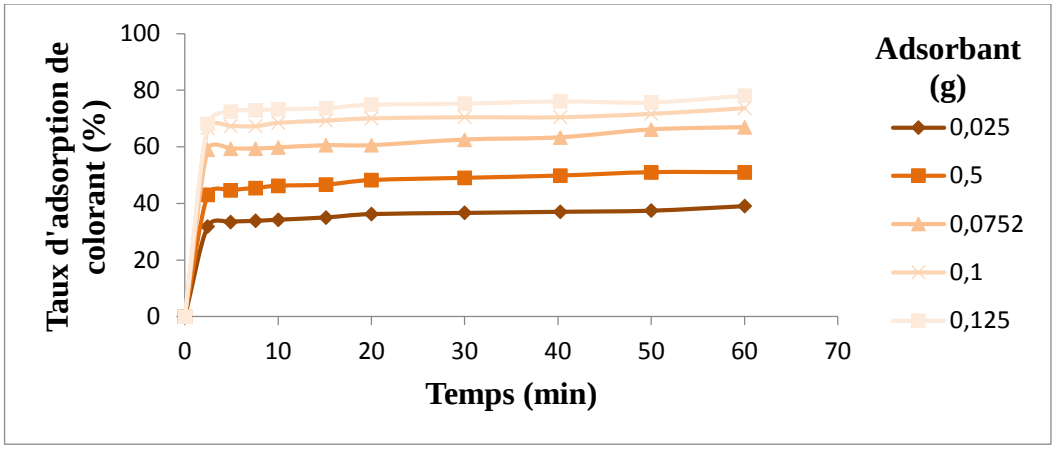


Figure IV.1.4 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

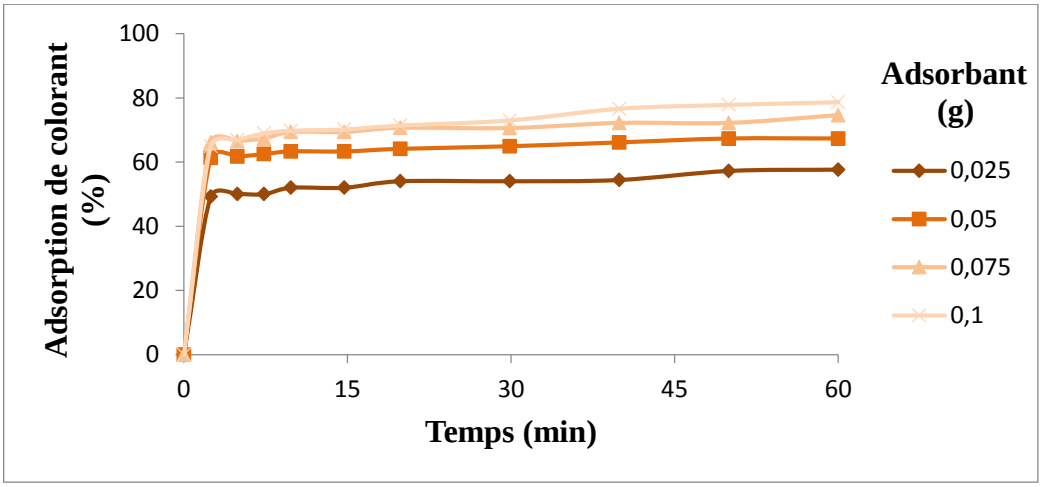


Figure IV.1.5 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

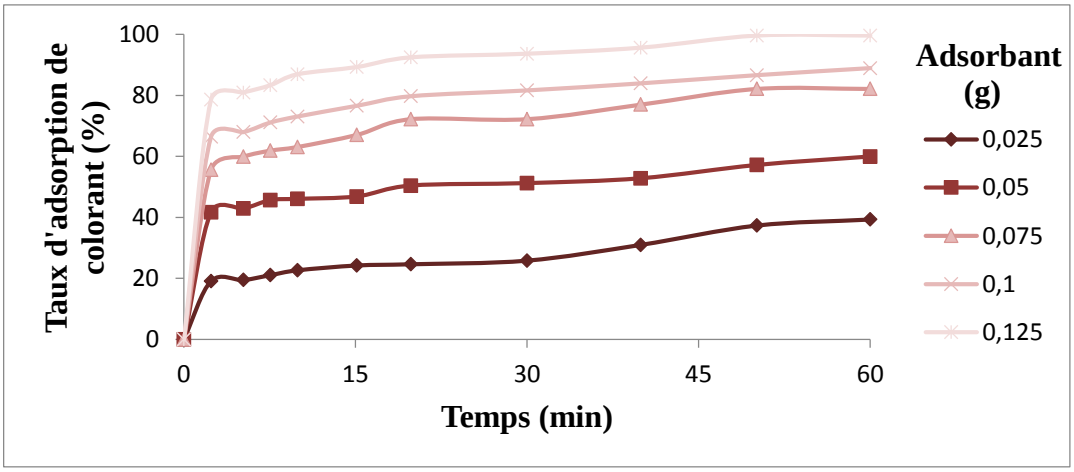


Figure IV.1.6 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination des DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

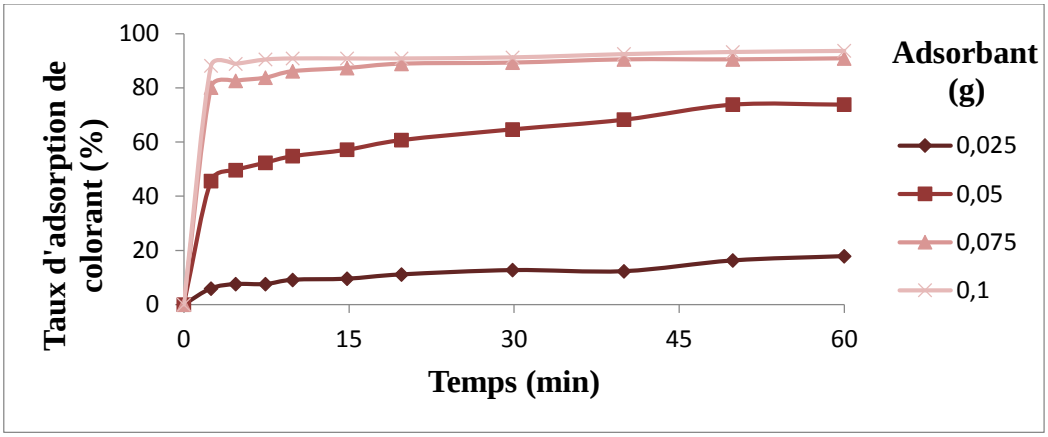


Figure IV.1.7 : Effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

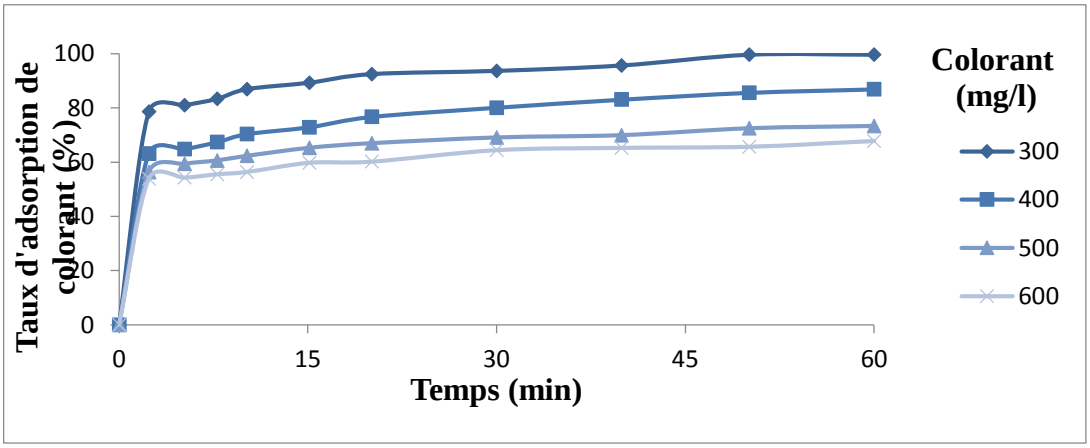


Figure IV.1.8 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

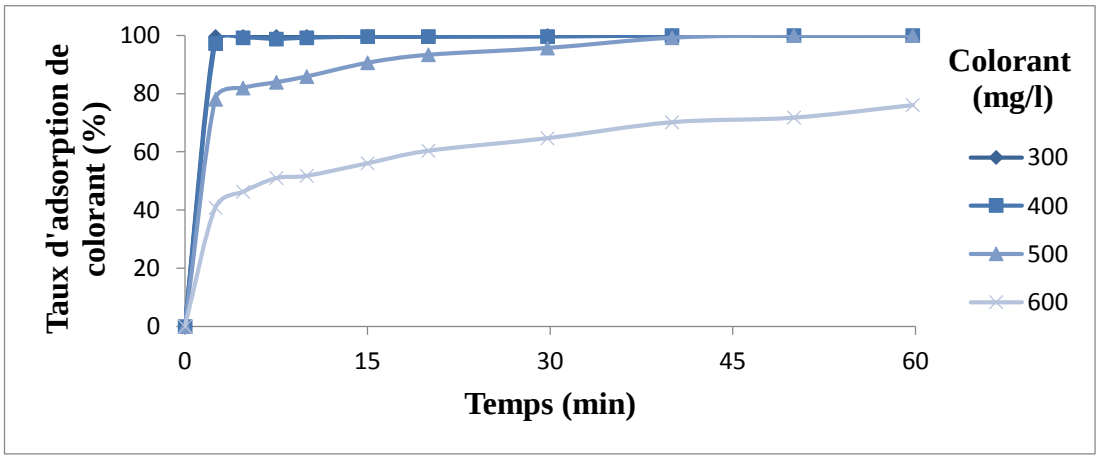


Figure IV.1.9 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

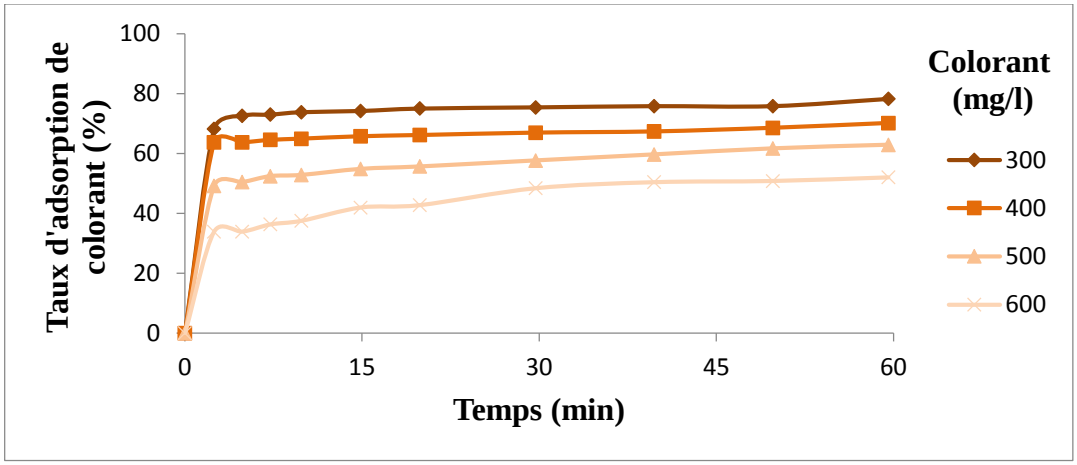


Figure IV.1.10 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

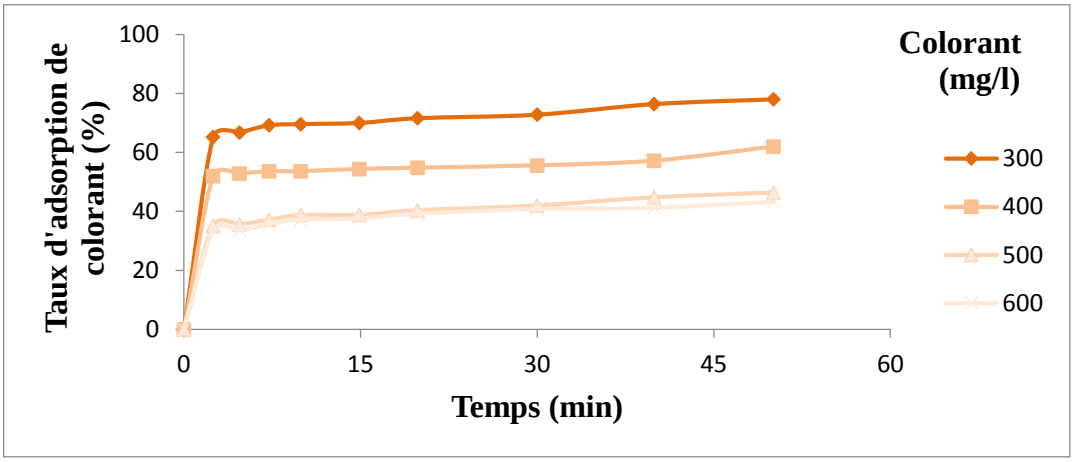


Figure IV.1.11 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

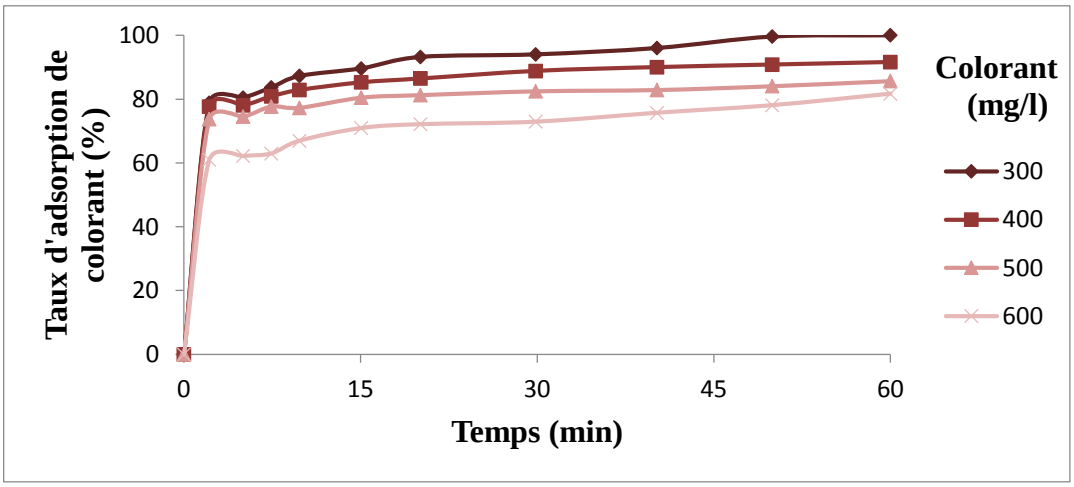


Figure IV.1.12 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

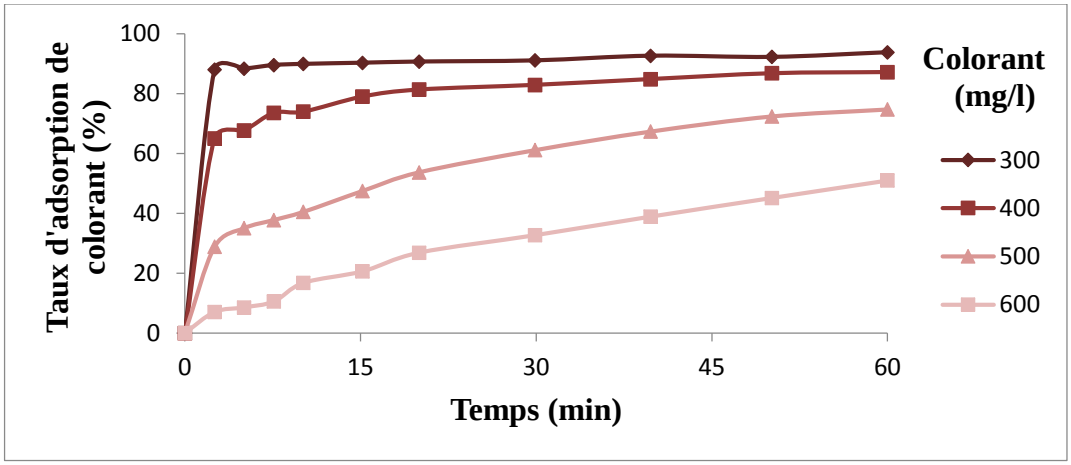


Figure IV.1.13 : Effet de la concentration de colorant sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

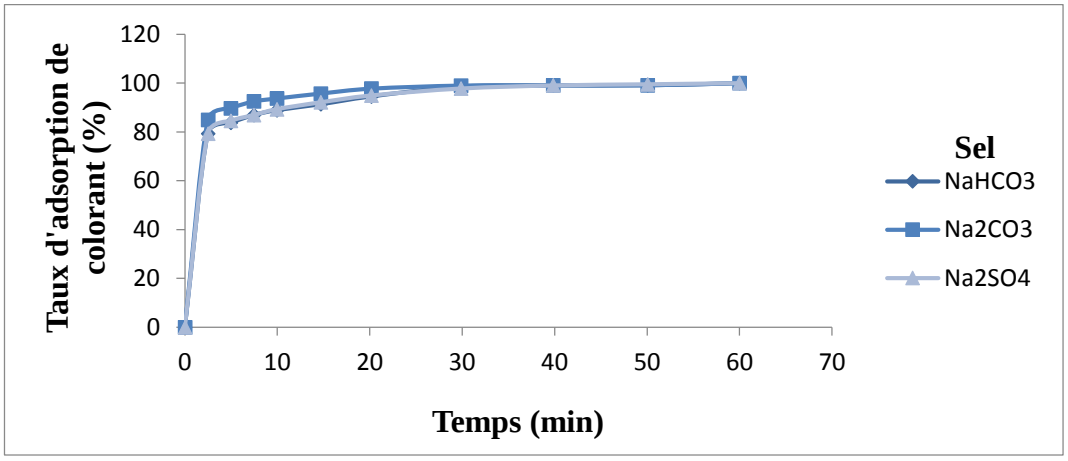


Figure IV.1.14 : Effet du sel sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

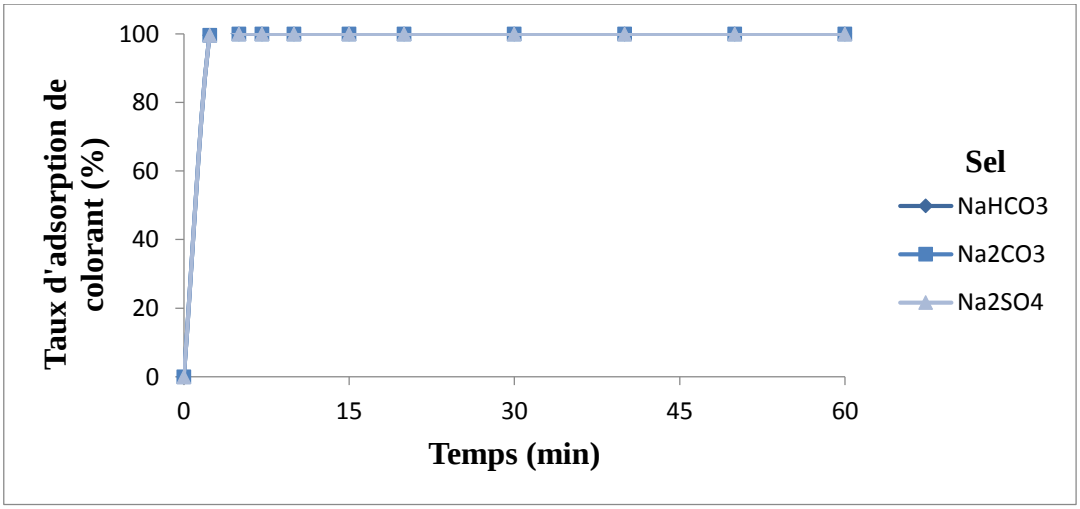


Figure IV.1.15 : Effet du sel sur l'élimination d'AB92 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

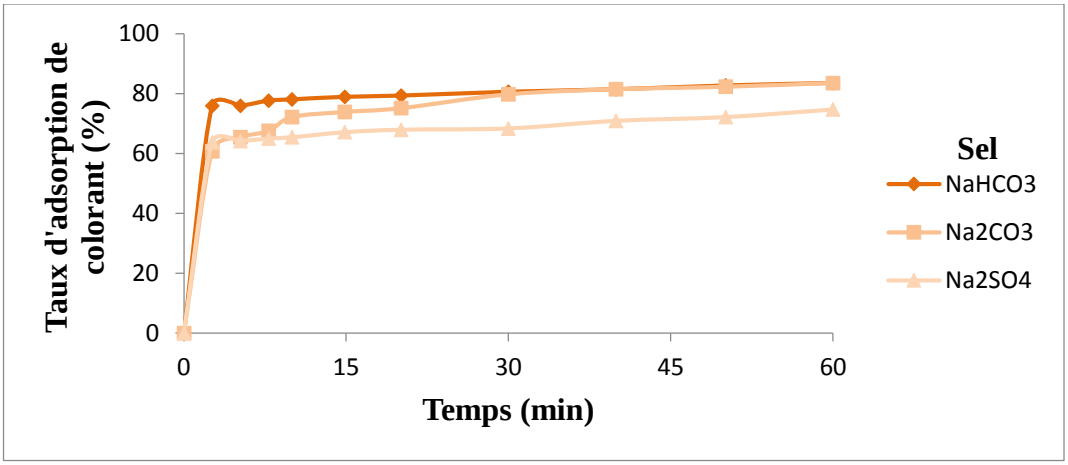


Figure IV.1.16 : Effet du sel sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

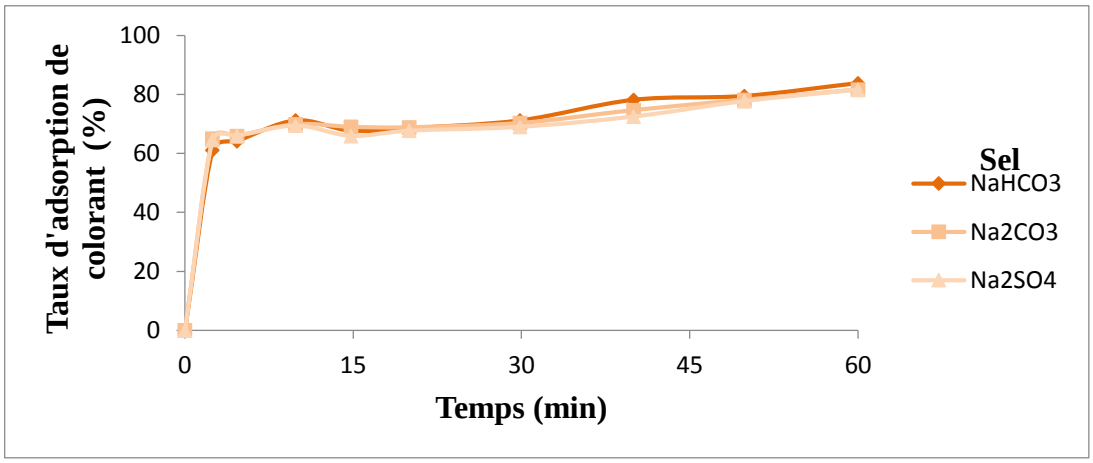


Figure IV.1.17 : Effet du sel sur l'élimination de DG6 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

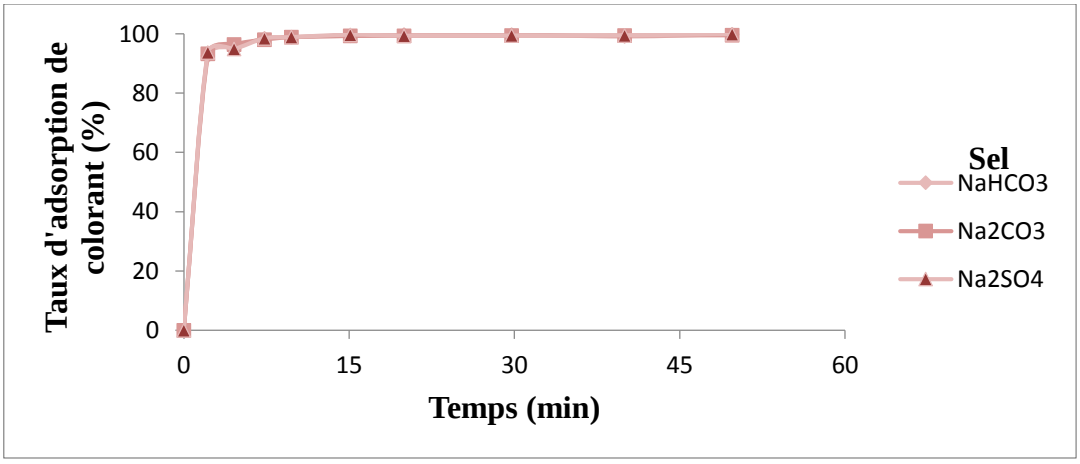


Figure IV.1.18 : Effet du sel sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système mono-composant [4].

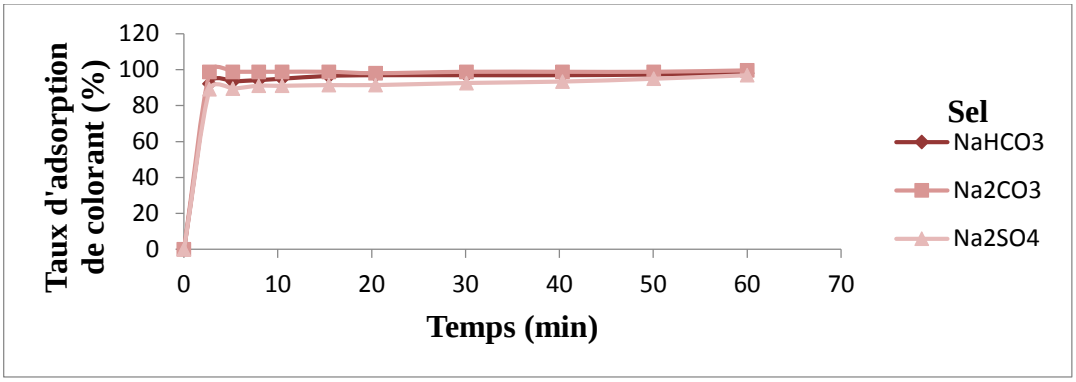


Figure IV.1.19 : Effet du sel sur l'élimination de DR31 par GPN à partir d'un système multi-composant [4].

IV. 1.2.2. Choix des entrées et des sorties

Afin de rassembler les deux systèmes mono-composant et multi-composants, on a choisi comme :

- **Entrées** (λ_{max1}, λ_{max2}, λ_{max3}, M, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], [Colorant $_3$], m, t) tel que :
- λ_{maxi} : Les longueurs d'ondes constantes pour chaque composé.
- M : La masse moléculaire de sel utilisé.
- [Colorant$_i$] : La concentration des colorants = (300 mg/l, 400 mg/l, 500 mg/l, 600 mg/l).
- m : La masse d'adsorbant = (0.025g, 0.05g, 0.075g, 0.1g, 0.125g).
- t : Le temps d'adsorption (2.06 min -60 min).

Ce qui donne une matrice de 9 colonnes et 414 lignes.

- **Sorties** (qe_1, qe_2, qe_3) tel que :
- (q_{e1}) : quantité adsorbée de premier colorant varie de 0 et 100%.
- (q_{e2}) : quantité adsorbée de deuxième colorant varie de 0 et 100%.
- (q_{e3}) : quantité adsorbée de troisième colorant varie de 0 et 100%.

Ce qui donne une matrice de 3 colonnes et 414 lignes.

IV. 1.2.3 Préparation de la base de données

La base de données d'entrée est réalisée par une matrice rectangulaire de dimension (9, 414), répartie de la façon suivante (voir tableau IV.1.2) :

Tableau IV.1.2. Répartition de la base de données d'entrée.

0-117	Système mono-composant avec la variation de la masse
118-147	Système multi-composant avec la variation de la masse.
148-264	Système mono-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
265-301	Système multi-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
302-388	Système mono-composant avec addition des sels.
389-414	Système multi-composant avec addition des sels.

La base de sortie est réalisée par un vecteur de dimension (3, 414) répartie de la façon suivante (voir tableau IV.1.3.) :

Tableau IV.1.3. Répartition de la base de données de sortie.

0-117	Système mono-composant avec la variation de la masse.
118-147	Système multi-composant avec la variation de la masse.
148-264	Système mono-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
265-301	Système multi-composant avec la variation de la concentration initiale des colorants.
302-388	Système mono-composant avec l'addition des sels.
389-414	Système multi-composant avec l'addition des sels.

La base de donnée ainsi constituée est divisée en deux sous - bases :

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

IV.1.2.4. Normalisation et de-normalisation des données

Les données sont réparties en douze lignes, correspondant respectivement aux : $\{\lambda_{max\,1}, \lambda_{max\,2}, \lambda_{max\,3}, M, [Colorant\ _1], [Colorant\ _2], [Colorant\ _3], m, t, qe_1, qe_2, qe_3\}$.

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

$$x_{in} = 2\,\frac{x_i - \min(x_i)}{\max(x_i) - \min(x_i)} - 1 \qquad \text{(IV.1.1)}$$

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

$$x_i = 0.5 * (x_{in} + 1) * (\max(x_i) - \min(x_i)) + \min(x_i) \qquad \text{(IV.1.2)}$$

IV.1.2.5. Apprentissage du réseau de neurone artificiel

Le choix de l'algorithme d'apprentissage est crucial. Nous avons testé dans cette étude deux algorithmes d'apprentissage qui sont l'algorithme de retro-propagation de Levenberg-Marquardt (LM) (code MATLAB : trainlm) et l'algorithme de la Régularisation Bayisienne (BR) (code MATLAB : trainbr), l'algorithme LM s'avère le plus performant et la plus rapide par rapport à l'algorithme BR. Dans la phase d'apprentissage, les paramètres du réseau de neurones seront ajustés de façon à mettre les valeurs de sorties actuelles du réseau (prédite) très proches des valeurs désirées (expérimentale). L'apprentissage est stoppé quand un niveau de précision définie préalablement (par la valeur de l'erreur quadratique moyenne) est atteint. Dans

notre cas, une précision acceptable est atteinte pour une erreur quadratique cible fixé auparavant.

L'apprentissage supervisé est retenue dans cette étude, il consiste à fournir au réseau des jeux de données d'entrées (λ_{max} 1, λ_{max} 2, λ_{max} 3, M, [Colorant $_1$], [Colorant $_2$], [Colorant $_3$], m, t) pour lesquels on connaît les réponses souhaitées (q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}).

On construit alors un critère d'erreur en comparant la réponse du RNA à celle attendue {(q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}) expérimentale}.

IV.1.3. Résultats et discussion

L'optimisation de l'architecture du RNA consiste aux déterminations suivantes :

- Le choix de la fonction d'activation est une étape importante dans l'élaboration d'un modèle neuronal, puisque cette fonction généralement non linéaire qui traite la base de données et donne la forme fonctionnelle au modèle physique final de la fonction d'activation de la couche de sortie.
- De l'algorithme d'apprentissage, par comparaison des performances des RN sur la base d'apprentissage, test et validation en termes d'erreur quadratique moyenne (MSE).

Avec :

$$\mathrm{MSE} = \frac{1}{\mathrm{N}}\sum(\mathrm{y_i^{exp}} - \mathrm{y_i^{cal}})^2 \qquad \text{(IV.1.3)}$$

N : Le nombre des points des quantités adsorbées.

- La dernière étape avant d'obtenir le modèle neuronal final est celle du choix du nombre de neurones dans la couche cachée.

IV.1.3.1. Choix des paramètres de RNA

Le réseau de neurones de type rétro-propagation **(**FFNN) et le type de RN par défaut du programme de langage de calcul scientifique MATLAB®.

Nous avons programmé le RNA avec une couche cachée et deux couches cachées, après une comparaison entre les erreurs, on a choisi de travailler avec deux couches cachée et la fonction **newff,** qui correspond au RN de type FFNN, sont choisies avec l'algorithme d'apprentissage de Levenberg- Marquardt (la fonction **trainlm** de MATLAB®). La procédure commence par la fonction de transfert sigmoïde logarithmique (fonction ***logsig*** de MATLAB®), ensuite la fonction sigmoïde tangente hyperbolique (fonction **tansig** de MATLAB®) pour les couches cachées, et la fonction linéaire (fonction **purelin** de MATLAB®) pour la couche de sortie.

La structure et les paramètres du RNA optimisé pour l'adsorption multi composants sont donnés dans le tableau IV.1.4.

Tableau IV.1.4. Structure du RNA optimisé pour l'adsorption multi-composant.

Type du réseau	**Algorithme d'apprentissage**	**Couche Entrée**	**Couche Cachée**			**Couche Sortie**
		Nb. De neurones	**Paramétrés**	**Couche Cachée 1**	**Couche Cachée 2**	
FFNN-BP (Fonction **newff** de MATLAB®)	Levenberg-Marquardt. (Fonction **trainlm** de MATLAB®)	9	**Nb. de neurones**	11	4	3
			Fonction d'activation	(Fonction **tansig** de MATLAB®).	(Fonction **tansig** de MATLAB®).	(Fonction **purelin** de MATLAB®).

L'architecture du réseau de neurone optimal est illustrée sur la figure IV.1.20.

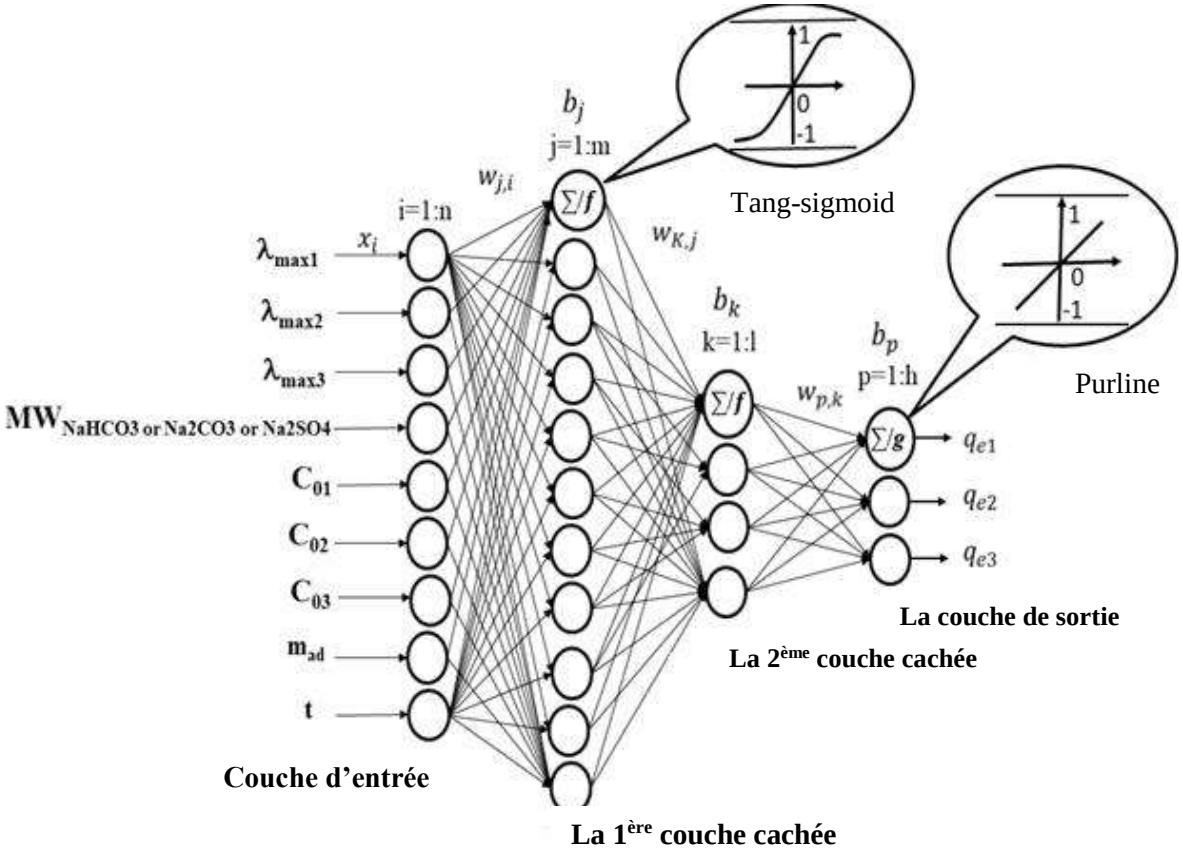


Figure IV.1.20 : Réseau de neurones artificiels rétro-propagation.

IV. 1.3.2. Concept du réseau de neurones de type rétro-propagation (RN-RP)

Les réseaux de neurones, comparativement aux méthodes classiques, présentent plusieurs avantages : ils sont surtout robustes et simple à mettre en œuvre puisqu'ils ne nécessitent aucune connaissance des relations mathématiques compliquées entre entrées et sorties des panneaux photovoltaïques.

Les neurones artificiels sont arrangés en couches, où la couche d'entrée reçoit des signaux d'entrée (x_i) du monde réel et chaque couche successive reçoit les sorties pondérées ($w_{j,i}$) de la couche précédente comme son entrée résultant ainsi en un RNA de type feedforward (cas de perceptrons multicouches), dans lequel chaque sortie d'une couche est alimentée en avant à la couche qui la succède où elle est traitée. Les sorties de la dernière couche constituent les sorties au monde réel.

Dans un tel RNA de type rétro-propagation, un neurone caché ou de sortie a deux tâches :

- Il additionne le biais aux entrées pondérés de plusieurs connexions et applique ensuite une fonction d'activation (dite aussi fonction de transfert ou encore fonction de seuillage) à cette somme comme donnée par l'équation (IV.1.4)

$$z_j = f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.x_i + b_j\right], j = 1,2,\dots\dots\dots,m \qquad \text{(IV.1.4)}$$

- Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus tel que donné par l'équation (IV.1.5) (par exemple les sorties de la couche cachée alimentée au neurone k de la couche de sortie donnent la sortie) :

$$v_k = f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}.z_j + b_k\right],\ \ k = 1,2,\dots\dots,l \qquad \text{(IV.1.5)}$$

En combinant des équations IV.1.4 et IV.1.5 on obtient la relation entre la sortie v_k et les entrées du RN :

$$v_k = f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}.f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.x_i + b_j\right] + b_k\right] \qquad \text{(IV.1.6)}$$

Enfin. Il propage la valeur résultante par les connexions partantes aux neurones de la couche suivante où elle subit le même processus de calcul donné par l'équation IV.1.7 :

$$u_p = f\left[\sum_{k=1}^{l} w_{p,k}.v_k + b_p\right], p = 1,2,\dots\dots,h \qquad \text{(IV.1.7)}$$

En combinant des équations IV.1.6 et IV.1.7 on obtient la relation entre la sortie u_p et les entrées du RN :

$$u_p = f\left[\sum_{k=1}^{l} w_{p,k}.f\left[\sum_{j=1}^{m} w_{k,j}.f\left[\sum_{i=1}^{n} w_{j,i}.x_i + b_j\right] + b_k\right] + b_p\right] \qquad \text{(IV.1.8)}$$

IV.1.3.3. Nombre de couches cachées

Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est fixé par le nombre de variables indépendantes et dépendantes respectivement. Il n'y a pas de règles générales qui fixent le nombre de couches cachées d'un MLP pour un problème donné. Par conséquent la stratégie d'essai et erreur est la plus raisonnable. Le nombre de neurones dans chaque couche cachée est fixé par le modélisateur à partir d'un programme Matlab par rapport à l'erreur qu'on a fixé, chaque architecture a été répéter 20 fois.

La méthodologie consiste à faire varie le nombre de neurones dans chaque couche cachée, le tableau 1 (voir annexe 1) représente les erreurs pour chaque nombre de neurone dans les couches cachées.

La figure IV.1.21 représente la différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche cachée.

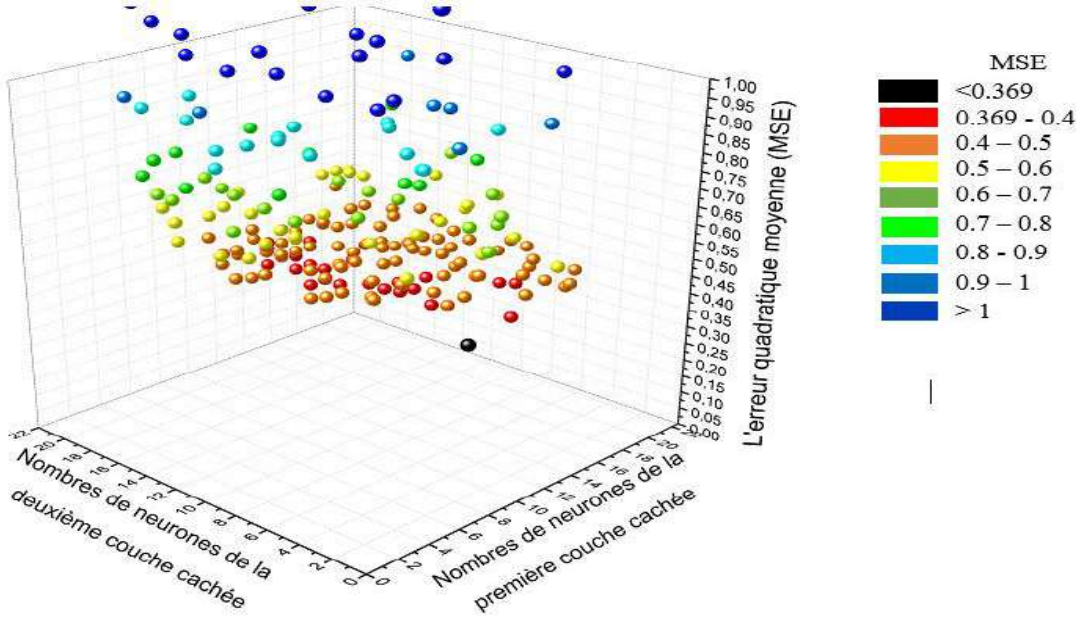


Figure IV.1.21 : Différence en termes d'erreur pour les nombres de neurones dans chaque couche.

IV. 1.3.4. Interprétation des résultats

L'évaluation de la capacité prédictive du RNA optimisé a été faite sur une nouvelle base de données n'est pas utilisée dans la phase d'apprentissage en calculant le vecteur de régression linéaire [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de détermination)] entre les sorties calculées par le RNA optimisé et les sorties expérimentales et en employant le code MATLAB "postreg".

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases d'apprentissage, test et validation pour la quantité adsorbée 1 est présenté sur la figure IV.1.22 montre 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), R^2 (coefficient de détermination)] = [1.0003, 0.0097, 0.9999]. La figure IV.1.23 montre la courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA avec la quantité adsorbée 2 exp§érimentale que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [0.9995, 0.0086, 0.9997]. La figure IV.1.24 montre le même calcul pour la troisième sortie (la quantité adsorbée 3) avec un vecteur de régression linéaire égal à [0.9991, 0.0163, 0.9997]. Ce qui confirme la robustesse du RNA.

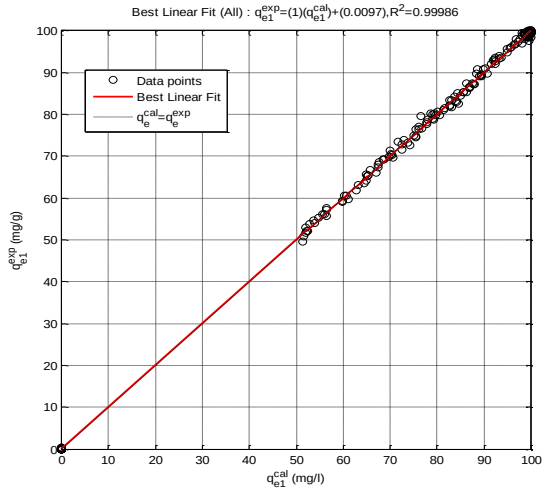


Figure IV.1.22 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et expérimentale (q_{e1}^{exp}) pour les phases d'apprentissage, test et validation.

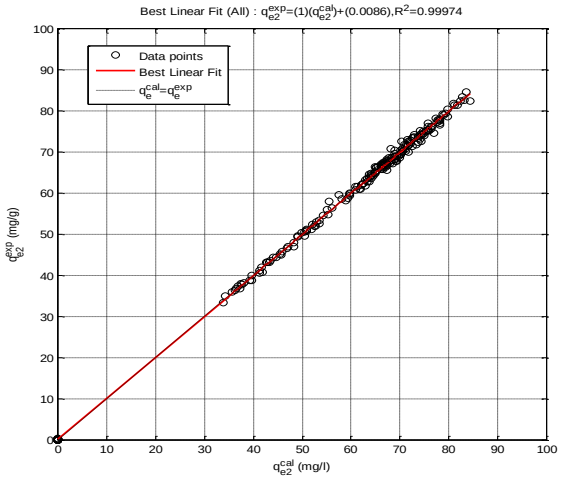


Figure IV.1.23 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et expérimentale (q_{e2}^{exp}) pour les phases d'apprentissage, test et validation.

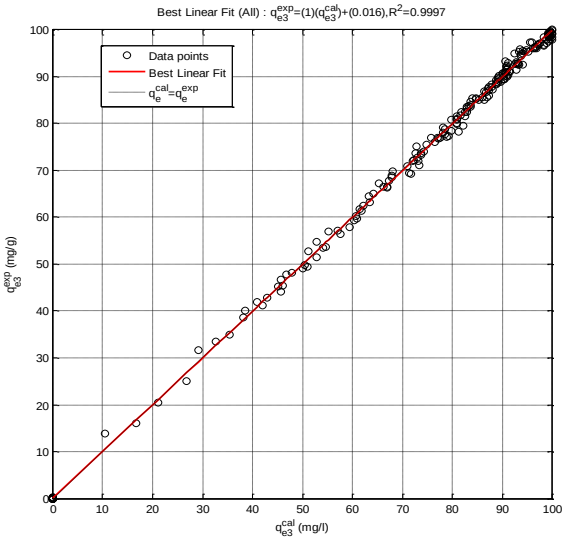


Figure IV.1.24 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et expérimentale (q_{e3}^{exp}) pour les phases d'apprentissage, test et validation.

L'annexe 2 regroupent les figures des courbes de régression linéaire pour le cas d'apprentissage, test et validation.

IV.1.4. La formule de RNA optimisé

Les formules mathématiques de la quantité adsorbée q_{e1} , q_{e2}, q_{e3} sont données par les équations (IV.1.8), (IV.1.9) et (IV.1.10) :

$$q_{e1} = g\left[\sum_{k=1}^{4} w_{1,k}.f\left[\sum_{j=1}^{11} w_{k,j}.f\left[\sum_{i=1}^{9} w_{j,i}.x_i + b_j\right] + b_k\right] + b_1\right] \quad \text{(IV.1.8)}$$

$$q_{e2} = g\left[\sum_{k=1}^{4} w_{2,k}.f\left[\sum_{j=1}^{11} w_{k,j}.f\left[\sum_{i=1}^{9} w_{j,i}.x_i + b_j\right] + b_k\right] + b_2\right] \quad \text{(IV.1.9)}$$

$$q_{e3} = g\left[\sum_{k=1}^{4} w_{3,k}.f\left[\sum_{j=1}^{11} w_{k,j}.f\left[\sum_{i=1}^{9} w_{j,i}.x_i + b_j\right] + b_k\right] + b_3\right] \quad \text{(IV.1.10)}$$

$w_{j,i}$, $w_{k,i}$ et $w_{p,k}$: Poids de connections entre la couchée d'entree-1ère couche cachée, 1ère couche cachée-2ème couche cachée et 2ème couche cachée-sortie respectivement.

b_j , b_k et b_p : Biais de chaque neurones dans la 1ère couche cachée, 2ème couche cachée et la couche de sortie respectivement. Ces équations mathématiques permettant de prédire la quantité adsorbée q_{e1}, q_{e2} et q_{e3} ne contient que le degré de complexité requis. Les tableaux IV.1.5, IV.1.6 et IV.1.7 récapitulent les poids et les biais obtenus au cours de construction du RNA optimisé :

Tableau IV.1.5. Les poids et les biais entre la couché d'entrée et la 1ère couche cachée.

Poids de connections entre la couche d'entrée-1ère couche cachée $W_{j,i\{j = 1:11,\ i = 1:9\}}$									$b_{j\ \{j=1\ :11\}}$
−0.2687	0.2411	−3.4332	−2.2448	1.4959	1.3327	0.4634	0.9896	0.0257	1.5257
−1.5694	2.3276	1.3412	0.4434	−0.9033	−0.8736	1.1966	−0.1459	0.6526	0.1720
−0.9318	−1.2006	−0.3529	0.0966	−0.9085	0.2988	1.7608	−1.6503	0.3794	−4.1602
0.2585	1.5545	−1.3645	0.3191	0.5244	−0.5009	1.5006	−0.1129	−0.0248	0.9853
−3.2264	−2.0237	−1.9449	3.1959	2.0190	0.0164	−0.2311	−0.5357	−0.1147	2.5986
−0.7980	−0.3118	0.4756	0.7857	0.0924	−1.0468	−0.2292	−1.6203	−0.1531	−0.6863
−0.6695	1.3942	−1.7353	0.1815	−1.8182	1.7874	−0.5414	−1.9646	−0.7743	−1.8070
−5.1156	−1.0224	0.5874	−0.0317	−1.6833	1.0129	−0.6226	6.0983	−0.7300	−2.0662
−2.6532	1.5421	0.3591	−2.4902	−0.3507	−2.0474	−2.1333	2.0090	0.4070	−2.5515
−2.9416	−1.0216	2.9638	−1.7829	−0.0549	−1.0235	−1.5027	−4.9564	0.2662	−4.0447
−0.1567	−0.9868	1.2968	−1.1524	0.3389	−0.7161	1.1100	−2.3078	−0.0247	−1.8012

Tableau IV.1.6. Poids et biais entre la 1ère couche cachée et la 2ème couche cachée.

Poids de connexions entre la 1ère couche cachée – 2ème couche cachée $W_{k,j}$ {k = 1 :4, j = 1 :11}											b_k {k = 1 :4}
−0.5007	1.2423	1.3386	0.1034	4.3695	−2.7740	2.6452	−1.0107	0.0118	−0.0198	0.0102	−0.0203
−0.0017	1.3859	−1.0308	−0.0273	0.8145	−0.4428	−4.2307	0.0009	−1.5614	2.6181	0.0004	3.1788
−0.6561	0.2894	0.9825	3.5014	−0.3801	−0.6826	0.0092	0.0012	0.0091	−0.0021	−1.0473	0.0366
−0.5123	−2.8949	0.9669	3.6176	3.0413	−1.0986	0.0050	−1.0107	0.0118	−0.0198	0.0102	−0.0203

Tableau IV.1.7. Poids et biais entre la 2ème couche cachée et la couche de sortie.

2ème couche cachée – sorties $W_{p,k}$ {p = 1 :3, k = 1 :4}				b_p {p = 1 :3}
−1.0107	0.0118	−0.0198	0.0102	−0.0203
0.0009	−1.5614	2.6181	0.0004	3.1788
0.0012	0.0091	−0.0021	−1.0473	0.0366

IV.1.5. Interface graphique

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

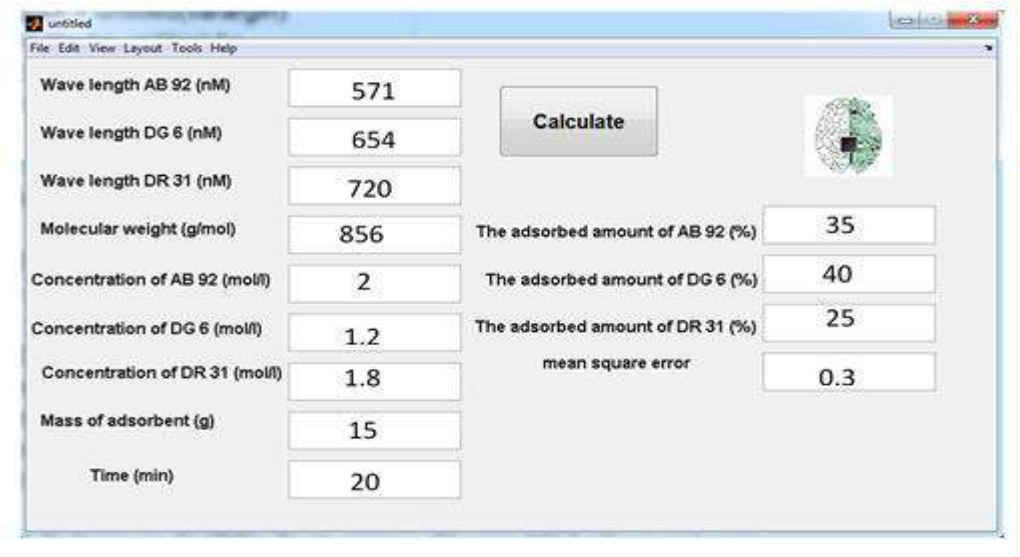


Figure IV.1.25 : Interface graphique.

IV.1.6. Conclusion

L'objectif de la première contribution est de modéliser le phénomène de l'adsorption compétitive des colorants d'un système ternaire des (AB92, DG6, DR31) sur l'adsorbant (GPN) en utilisant l'approche neuronale afin de prédire la quantité adsorbée de chaque colorant. Pour cela, modèle neuronal de type feed forward a été élaboré. Le réseau de neurone statique

optimisé a été trouvé après les phases d'apprentissage, test et validation avec un coefficient de détermination R^2= [0.9999, 0.9997, 0.9997] pour les trois sorties et une erreur quadratique moyenne MSE = {0.2717, 0.2885, 0.5445}, ces résultats confirment la robustesse du modèle neurone établie.

Contribution 2. Modélisation de l'adsorption compétitive des polluants organiques à l'aide de réseaux de neurones

IV.2.1. Introduction

Les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes [5].

Les perturbations décrite ci-dessus font l'objet de la deuxième contribution qui présente les résultats expérimentaux pour la modélisation neuronale de l'adsorption d'un système compétitive ternaire des polluants organiques, en considérant le phénomène physique comme une boite noire et en utilisant seulement une base de données qui caractérise ce phénomène.

IV.2.2. Méthodologie de modélisation par RNA

La méthodologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la figure (IV.2.1) qui comporte les étapes suivantes :

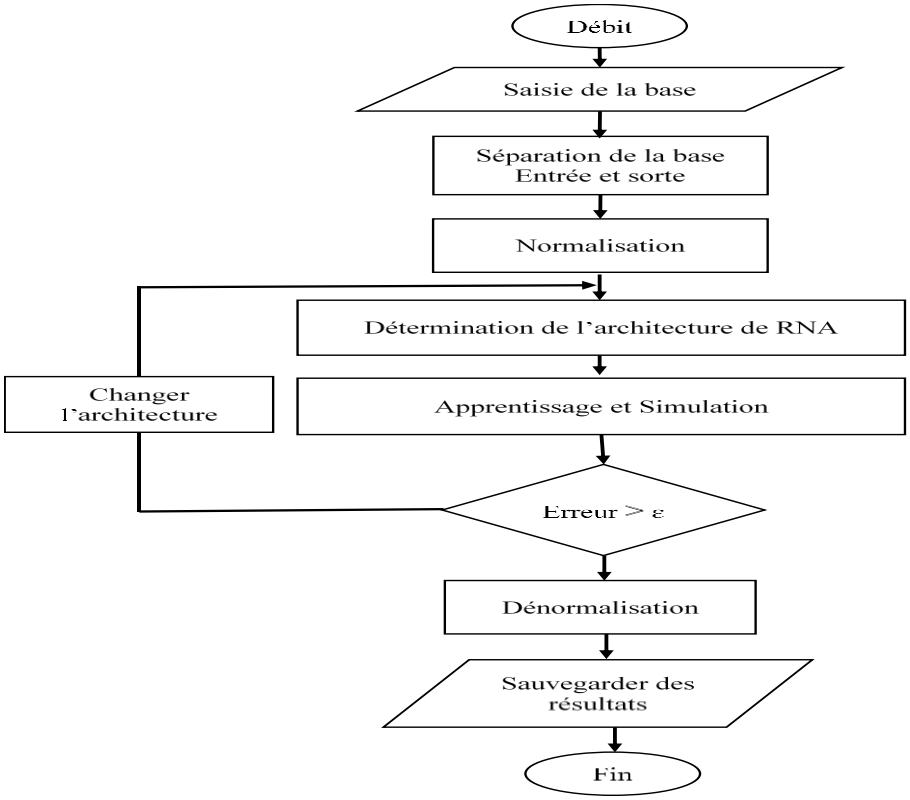


Figure IV.2.1 : Méthodologie de calcul par réseaux de neurone.

IV.2.2.1. Préparation de la base des données

La base des données comporte 05 entrées et 03 sorties comme suit (la surface spécifique, volume spécifique des pores, concentrations à l'équilibre ($C_{e1,}C_{e2}\ etC_{e3}$), les quantités adsorbées ($q_{e1}, q_{e2,}\ q_{e3}$). Elle est constituée des données expérimentales tirée directement à partir des articles d'un mélange équimolaire (mg/l) et à différents types d'adsorbants (résine KA-I, AmberlitXAD-4, AmberlitXAD-7 et Zéolithe Y) [6] et [7].

Ce tableau IV.2.1 représente les adsorbats, les différents adsorbants étudié dans ces articles et le nombre des points tirés pour notre base des données.

Tableau IV.2.1. Points de la base des données.

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

Les figures (IV.2.2, IV.2.3, IV.2.4 et IV.2.5) représentent l'isotherme de l'adsorption compétitive des polluants organiques étudie.

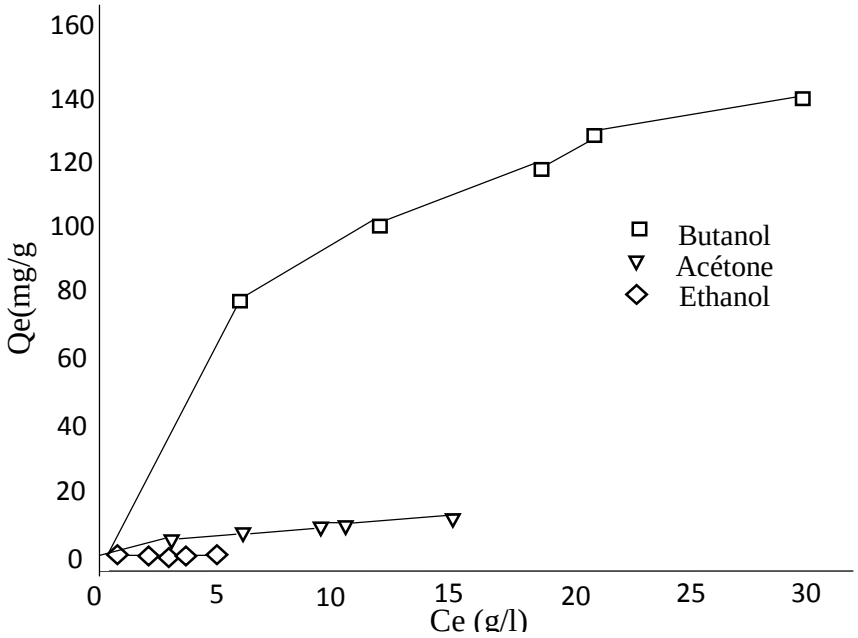


Figure IV.2.2 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur résine KA-I [6].

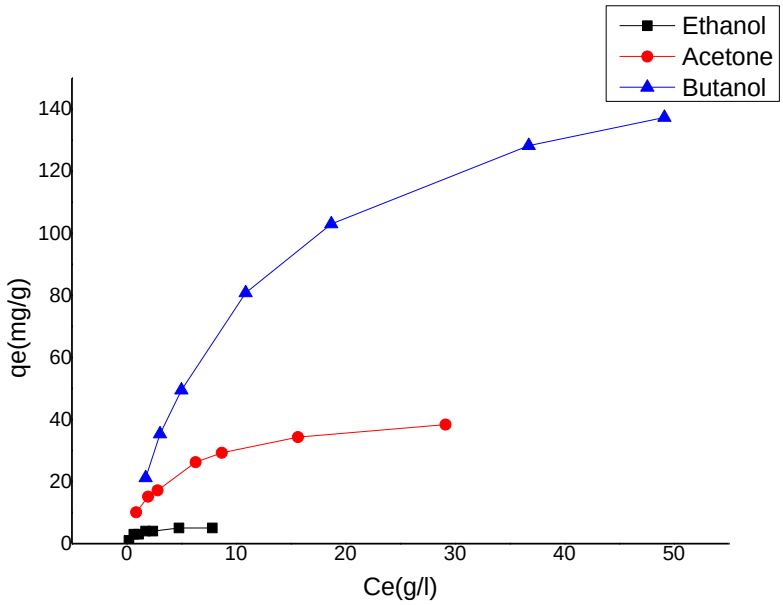


Figure IV.2.3 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Amberlite XAD-4 [7] .

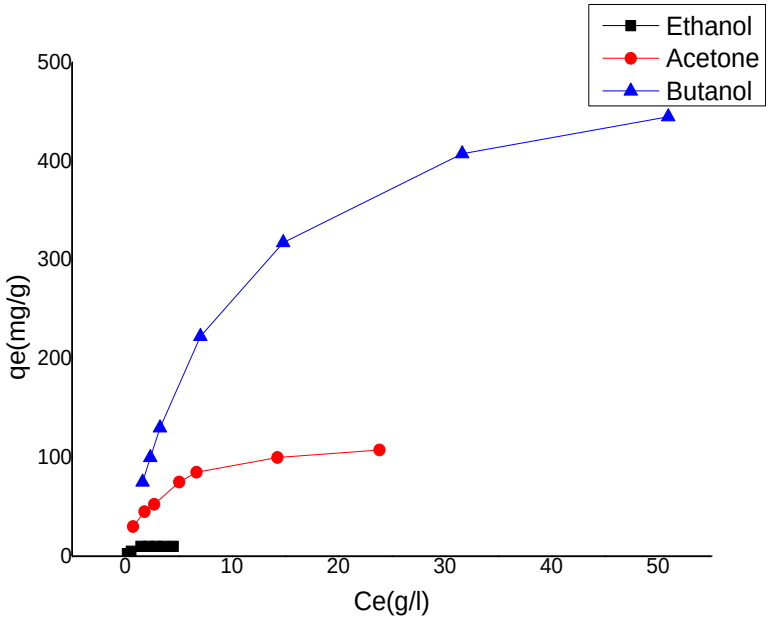


Figure IV.2.4 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Amberlite XAD-7 [7].

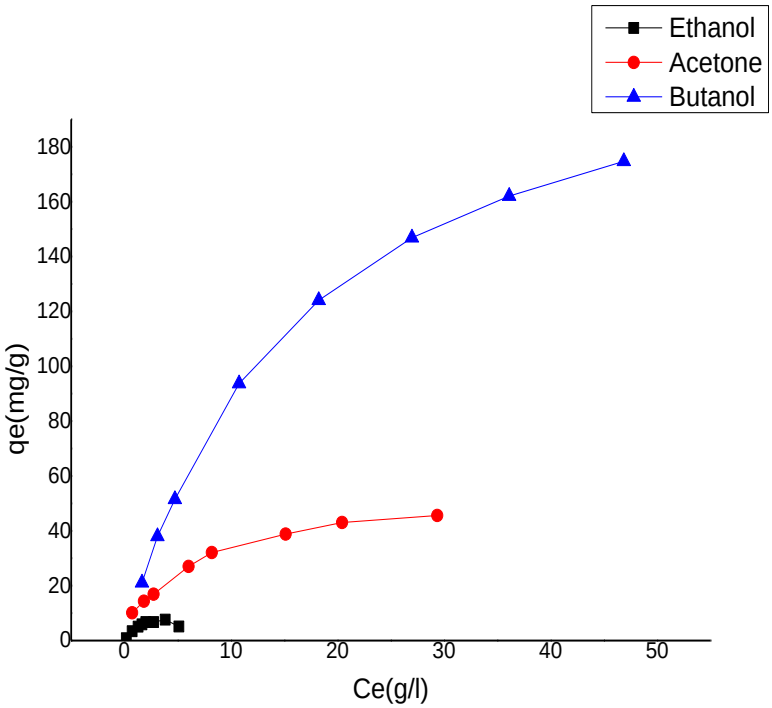


Figure IV.2.5 : Isotherme de l'adsorptions compétitive d'un système tertiaire (ABE) sur Zéolite Y [7].

IV. 2.2.2. Choix des entrées et des sorties

Afin de rassembler le système d'adsorption compétitive, on a choisi pour :

- **Entrées :**

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

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

- **Sorties**

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

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

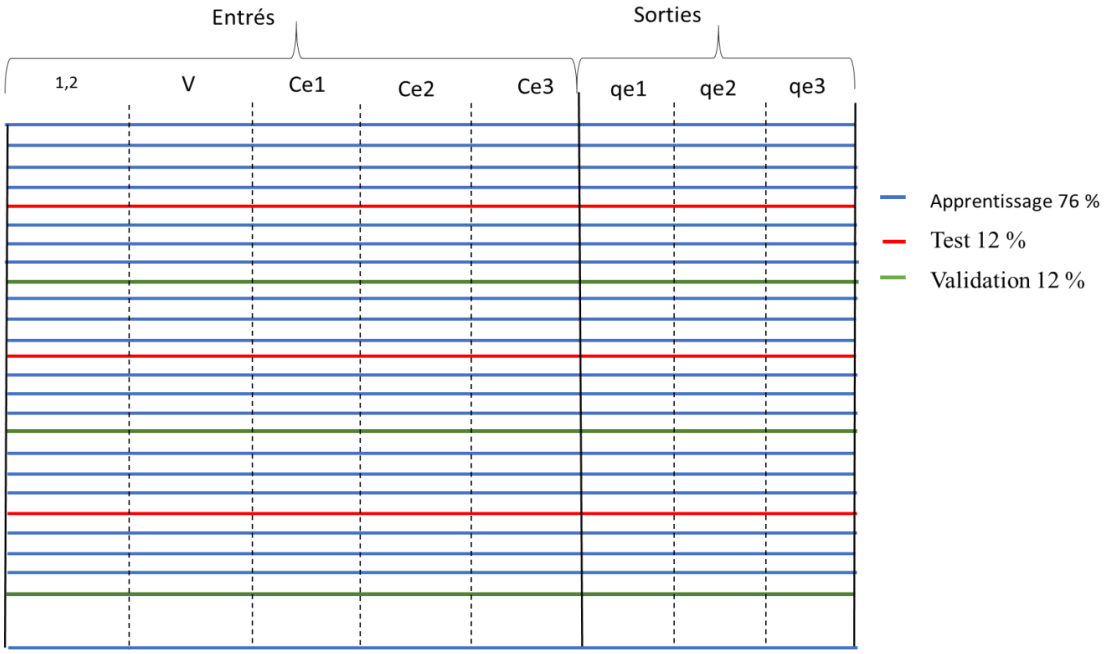


Figure IV.2.6 : Illustration du partage de la phase d'apprentissage, test et de validation.

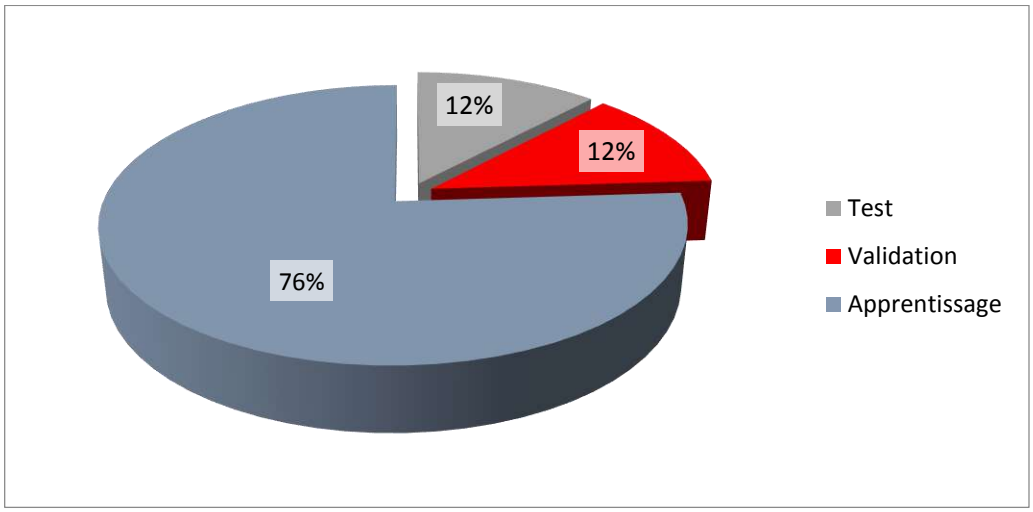


Figure IV.2.7 : Division de la base des données.

IV. 2.2.3. Normalisation des données

Les données sont représentées en huit lignes, correspondant respectivement aux : {Surface spécifique, V_p, [Ethanol], [Acétone], [Butanol], q_{e1}, q_{e2}, q_{e3}}.

Les équations de normalisation et dé-normalisation (IV.1.1 et IV.1.2) sont mentionnées dans la première contribution respectivement.

IV.2.2.4. Chois des paramètres de RNA

Dans notre travail on utilise la technique de RNA, à l'aide le logiciel MATLAB R2009b afin de prédire la quantité adsorbée.

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

- Le nombre de neurone dans la couche cachée.
- Le type de la fonction d'activation pour chaque couche cachée et la couche de sortie.
- L'algorithme d'apprentissage, par comparaison des performances des RNA sur la base d'apprentissage, test et validation en termes erreur quadratique moyenne (EQM).

La structure et les paramètres du RNA optimisé pour l'adsorption compétitive sont donnés dans le tableau IV.2.2.

Tableau IV.2.2. Structure du RNA optimisé pour l'adsorption compétitive.

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

L'architecture du réseau de neurone optimal est illustrée sur la figure IV.2.8.

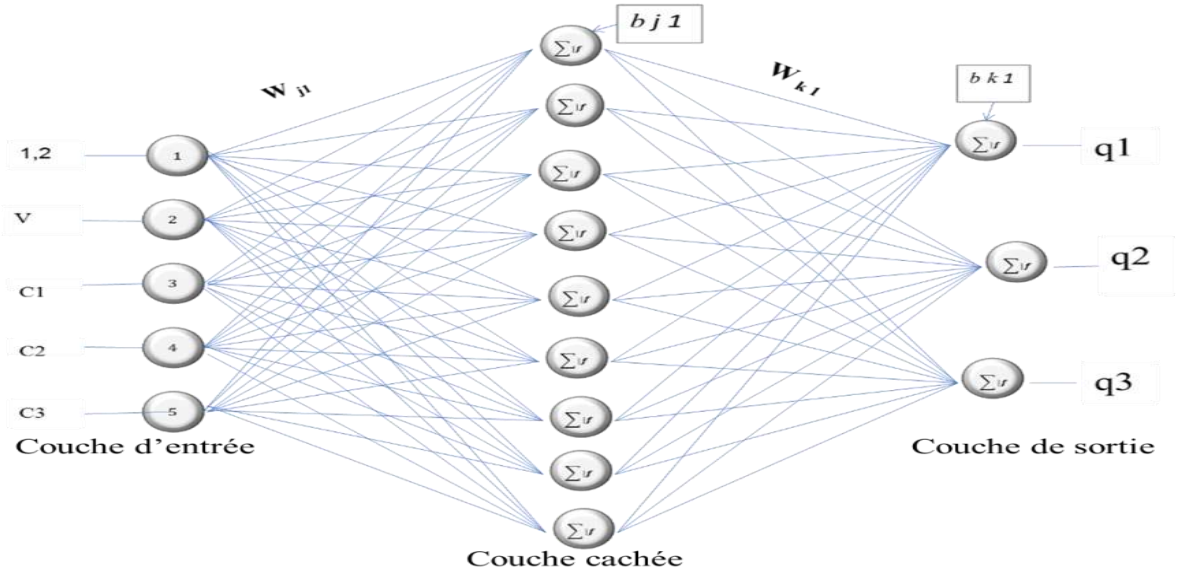
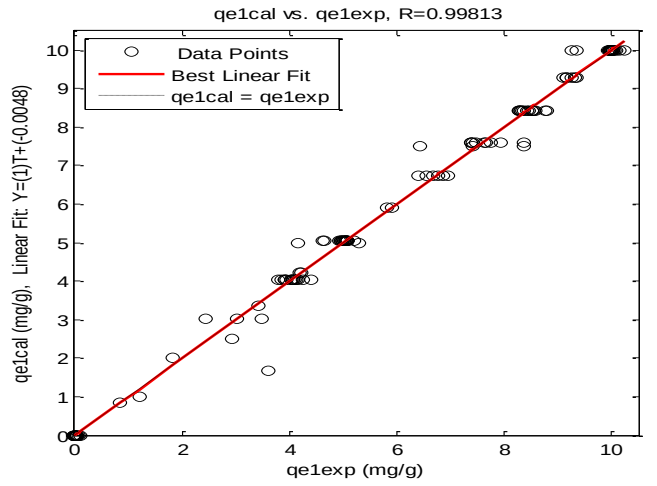


Figure IV.2.8 : Réseau de neurones artificiels rétro-propagation.

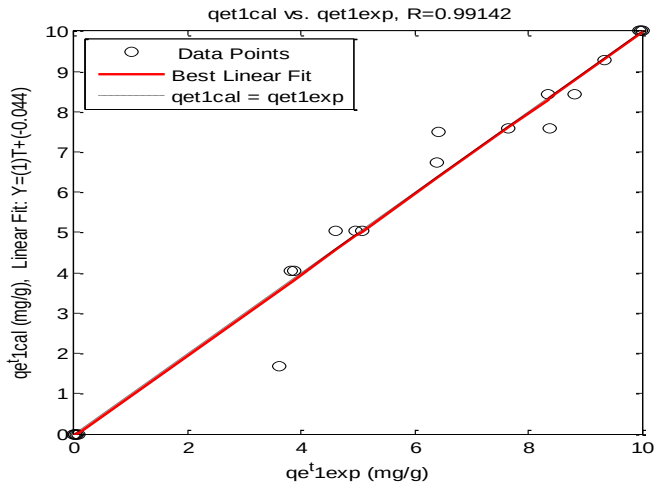
IV.2.3. Interprétation des résultats

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

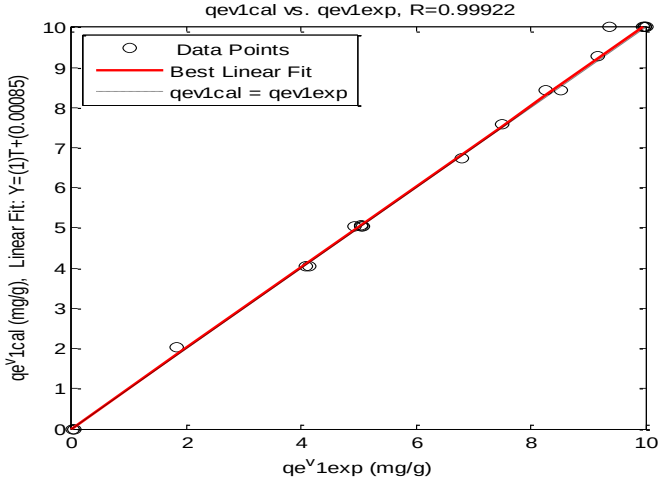
(EQM) est [0.2393, 0.7457, 0.9805]. Les résultats de performance du model de réseau de neurone établis pour les phases test, validation et total et pour les quantités adsorbées (q_{e1}, q_{e2} et q_{e3}) sont représentés sur les figures (IV.2.9, IV.2.10 et IV.2.11) respectivement.



a

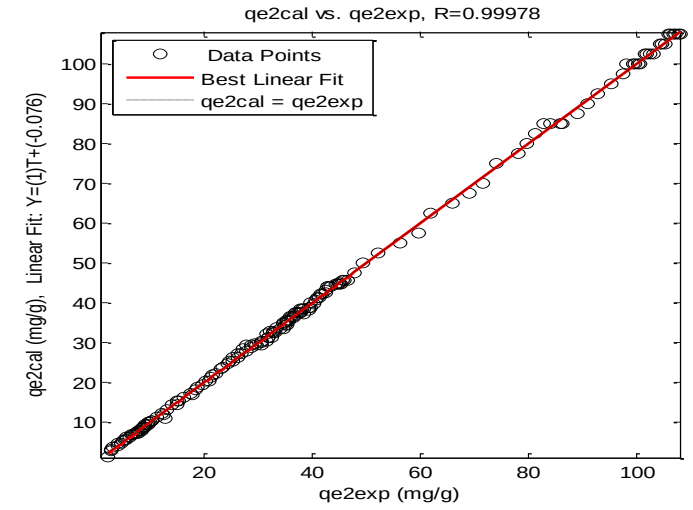


b

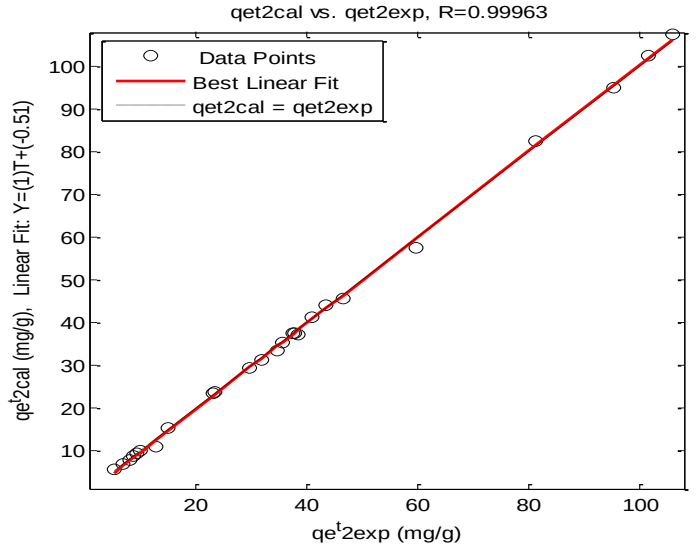


c

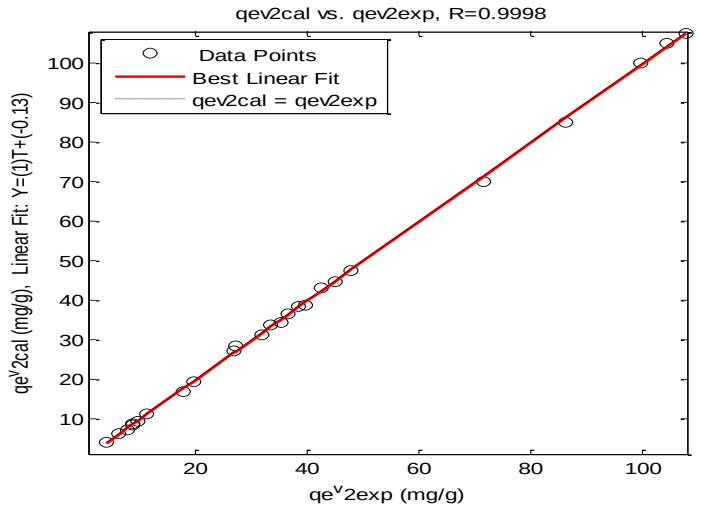
Figure IV.2.9 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e1}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation.



a

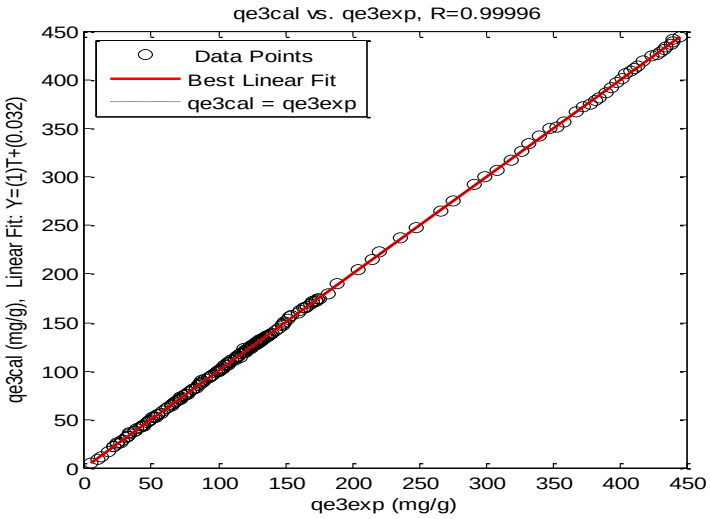


b

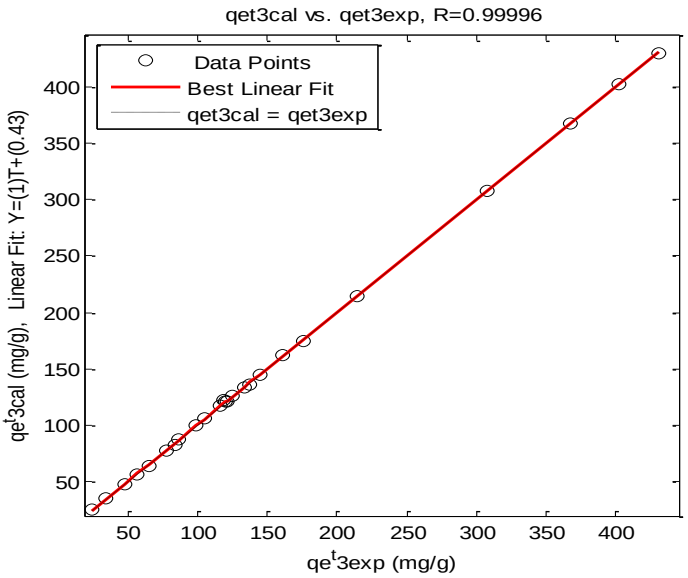


c

Figure IV.2.10 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e2}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation.



a



b

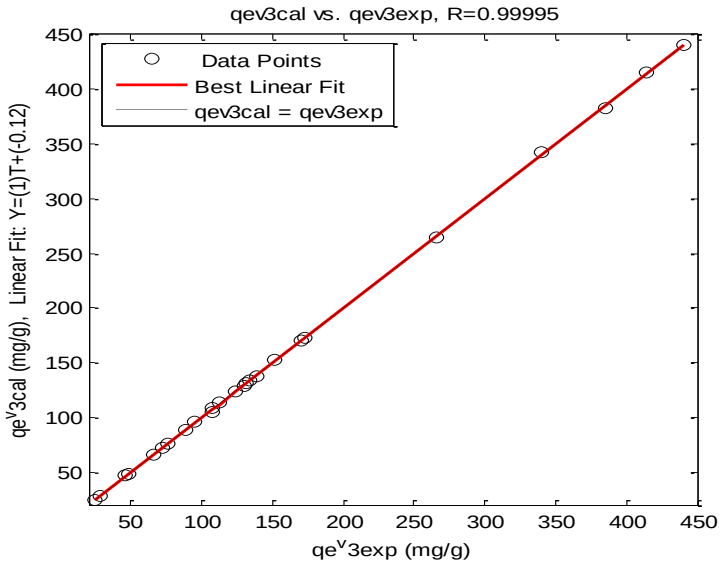


Figure IV.2.11 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et celle expérimentale (q_{e3}^{exp}). a : phase total, b : phase de test et c : phase de validation.

Les résultats de performances du modèle du réseau de neurones établies pour les phases d'apprentissage, test et validation pour la quantité adsorbée 1 est présenté sur la figure IV.2.9 montre bien que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [m (pente), β (ordonnée à l'origine), R^2 (coefficient de détermination)] = [0.9825, 0.9983, 0.9962].

La figure IV.2.10 montre la courbe de régression linéaire de la quantité adsorbée 2 calculée par le RNA avec la quantité adsorbée 2 expérimentale que tous les points sont situés sur la première bissectrice avec un coefficient de régression approchant l'idéal [0.9991, 0.9996, 0.9996]. La figure IV.2.11 montre le même calcul pour la troisième sortie (la quantité adsorbée 3) avec un vecteur de régression linéaire égal à [0.9999, 0.9999, 0.9999]. Ce qui confirme la robustesse du RNA.

Tableau IV.2.3. Différents coefficients et erreurs obtenus par RNSO.

	q_{e1} (mg/g)			q_{e2} (mg/g)			q_{e3} (mg/g)		
	Test	**Validation**	**total**	**Test**	**Validation**	**total**	**Test**	**Validation**	**total**
R^2	0.9825	0.9983	0.9962	0.9991	0.9996	0.9996	0.9999	0.9999	0.9999
R	0.9914	0.9992	0.9981	0.9996	0.9998	0.9998	1.0000	1.0000	1.0000
m	1.0017	1.0062	1.0010	1.0098	0.9984	1.0009	0.9985	0.9995	0.9998
b	-0.0444	0.0008	-0.0048	-0.5150	-0.1321	-0.0757	0.4316	-0.1172	0.0316
EQM	0.2393	0.0241	0.0536	0.7457	0.4270	0.4124	0.9805	1.2895	1.1099

IV.2.4. La formule de RNA optimisé

Après l'élaboration du modèle neuronale, les équations du modèle peut être écrite sous la forme suivante (équation IV.2.1, IV.2.2, IV.2.3) :

$$qe(1) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}\left(w_{ki} \times X_i + b_{hj}\right)\right) + b_{1k}\right)\right) \quad \text{(IV.2.1)}$$

$$qe(2) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}(w_{ki} \times X_i + b_{hj})\right) + b_{2k}\right)\right) \quad \text{(IV.2.2)}$$

$$qe(3) = f_R\left(\sum_{k=1}^{9}\left(w_{kj} \times f_h\left(\sum_{j=1}^{5}(w_{ki} \times X_i + b_{hj})\right) + b_{3k}\right)\right) \quad \text{(IV.2.3)}$$

w_{jk} et w_{ki} : poids de connections entre la couchée d'entrée- couche cachée, et couche cachée-couche de sortie respectivement.

b_k et b_i : Biais de chaque neurones dans la couche cachée et la couche de sortie respectivement. Ces équations mathématiques permettant de prédire la quantité adsorbée q_{e1}, q_{e2} et q_{e3} ne

contient que le degré de complexité requis. Les tableaux IV.2.4 et IV.2.5 récapitulent les poids et les biais obtenus au cours de construction du RNA optimisé :

Tableau IV.2.4. Les poids et les biais entre la couche cachée et la couche d'entrée.

Poids de connections entre la couche d'entrée-la couche cachée $W_{jk\{j=1:5,\ k=1:9\}}$					$b_{k\ \ k=1:11}$
1.5138	-4.4792	-1.5785	-0.1373	-1.0270	-3.7364
-0.6104	0.2158	-0.3723	0.3582	2.3056	3.1133
6.0203	0.5097	-3.0319	5.8816	2.4024	-1.5080
0.3422	-0.1434	0.0696	-0.1019	0.0998	-0.2530
-1.5946	2.9970	-5.6025	3.3553	0.3354	-1.1723
-3.0503	0.0043	4.6623	-2.4929	-0.6526	-2.7780
0.0936	-4.4262	-1.6200	5.6119	-2.9008	-3.6654
1.0436	-2.7993	0.7033	-3.5277	1.5195	1.2877
-0.4125	-0.2518	-2.7502	1.7612	0.0695	-0.6471

Tableau IV.2.5. Les poids et les biais entre la couche cachée et la couche de sortie.

Poids de connections entre la couche cachée-la couche de sortie $W_{k,i\{i=1:3,\ k=1:9\}}$									b_i i=1:3
0.6923	3.6603	-1.4200	0.0566	0.3537	-1.9078	1.2299	0.0538	-3.2456	-4.0211
0.0915	1.2282	0.3270	0.9311	0.0704	-0.1039	0.3139	-0.2175	-0.2731	-0.6460
-0 .0831	2.6860	-0.2452	3.15778	0.0207	-0.0728	-0.0178	-0.1212	-0.0819	-1.8264

IV.2.5. Interface graphique

Pour apporter plus de souplesse d'utilisation du modèle de RNA, on a élaboré une interface graphique qui permet de calculer la quantité adsorbée en fonction des paramètres opératoires sans savoir la connaissance sur le phénomène physique ou bien sur la méthode de modélisation. La figure (IV.2.12) représente l'interface graphique de notre modèle :



Figure IV.2.12 : L'interface graphique.

IV.2.6. Conclusion

Pour la deuxième contribution, un réseau de neurone artificiel (RNA) a été développé pour modéliser le phénomène de l'adsorption compétitive des composés organiques d'un système ternaire (Acétone, Butanol, Ethanol) sur différent adsorbant. Les valeurs expérimentales de l'adsorption compétitive des composés organique récoltées de la littérature ont été utilisées comme base de données pour l'apprentissage et la validation de réseau de neurone de type feed forward. Le réseau de neurone statique optimisé a été trouvé après les phases d'apprentissage, test et validation avec un coefficient de détermination R^2 = [0.9938,0.9992, 0.9985] pour les trois sorties et une erreur quadratique moyenne MSE = [0.0536, 0.4124, 1.1099], ces résultats confirment la robustesse du modèle neurone établie.

Contribution 3. Modélisation de l'adsorption compétitive des métaux lourds à l'aide des modèles empiriques

IV.3.1. Introduction

Durant ces dernières années, de nombreuse études ont été menées dans le domaine de l'optimisation comme le montre le nombre important de publications sur ce thème dans les revues du domaine. Aujourd'hui, l'optimisation s'applique à tous les domaines de la science et même à notre vie quotidienne. Chacun cherche souvent à mieux gérer son temps, son argent, minimiser certaines consommations se sont de problèmes d'optimisation [8].

Dans cette recherche, consiste à faire une étude comparative entre deux modèle que nous avons proposé de l'adsorption compétitive et neuf modèles proposés dans littérature en utilisant la méthode des algorithmes génétiques.

IV.3.2. Méthodologie de modélisation par les modèles empiriques

IV.3.2.1. Proposition des modèles

Un certain nombre de modèles ont été développés pour prédire les équilibres d'adsorption multi-composants en utilisant des données provenant d'isothermes d'adsorption le tableau IV.3.1 donne une description sur les modèle d'adsorption multi-composants [9].

Tableau IV.3.1.A. Isothermes d'adsorption multi-composant [9].

Isothermes	Modèle	Description
Langmuir	$q_i = \frac{q_{m,i}.\, b_i.\, C_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j.\, C_j}$	q_i : la quantité adsorbée en équilibre avec la solution liquide du composant i (g d'adsorbat / g d'adsorbant), $q_{m,i}$: la capacité d'adsorption de saturation du composant i (g d'adsorbat / g d'adsorbant), Toutes les variables b_i : les paramètres de modèle constants et C_i : la concentration d'adsorbat (g/l) de chaque composant dans la solution liquide. N est le nombre total de composants dans le système.
Modèle de Langmuir Modifie	$q_i = \frac{q_{m,i}.\, b_i(\frac{C_i}{n_i})}{1 + \sum_{j=1}^{N} b_j(C_j/n_j)}$	q_i : la capacité d'adsorption à l'équilibre du composant i ; $q_{m,i}$: la capacité d'adsorption de saturation du composant i (g d'adsorbat / g d'adsorbant) (g d'adsorbat /g d'adsorbant) ; C_i : la concentration de l'adsorbat (g / l) de chaque composant à l'équilibre ; bi et ni : les constants du modèle.
modèles de Langmuir étendu	$q_i = \frac{q_{max}.\, k_i.\, C_i}{1 + \sum_{j=1}^{N} k_j.\, C_j}$	q_i : la quantité adsorbée en équilibre avec la solution liquide du composant i (g d'adsorbat / g d'adsorbant), q_{max} : la capacité d'adsorption de saturation du composant i (g d'adsorbat / g d'adsorbant) ; C_i : la concentration d'adsorbat (g/l) de chaque composant dans la solution liquide ; k_i : constant de modèle.
Freundlich	$q_i = k_i.\, C_i(\sum_{j=1}^{N} a_{ij}.\, C_j)^{\frac{1}{n_i}-1}$	q_i : la capacité d'adsorption à l'équilibre du composant i (g d'adsorbat /g d'adsorbant). K_i, a_{ij} et n_i : les constantes de l'isotherme, avec $a_{ii} = a_{jj} = 1$. C_i : la concentration de l'adsorbat (g / l) de chaque composant à l'équilibre. N : le nombre total de composants dans le système.

Tableau IV.3.1.B. Isothermes d'adsorption multi-composant [9].

Langmuir-Freundelich	$q_i = \frac{q_{m,i}.k_i.C_i^{n_i}}{1+\sum_{j=1}^{N} k_j.C_j^{n_j}}$	Le modèle de Sips peut être facilement étendu aux systèmes multi-composants. La formule simple rend cette méthode très attrayante.
Toth	$q_i = \frac{q_s.k_i.C_i}{(1+\sum_{j=1}^{N} k_j.C_j^{\,n})^{\frac{1}{n}}}$	q_s : est la capacité de saturation de la monocouche, q_i et c_i sont la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement, k_i est la constante d'équilibre de la composante i ; n : le paramètre d'hétérogénéité.
Redlich-Peterson	$q_i = \frac{a_i.C_i}{1+\sum_{j=1}^{N} b_j.C_j^{B_j}}$	q_i et c_i : la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement ; a_i , b_j et B_j : les paramètres constants du modèle.
Modèle de Redlich-Peterson Modifie	$q_i = \frac{k_{R,i}(C_i/n_{R,i})}{1+\sum_{j=1}^{N} a_{R,j}(\frac{C_j}{n_{R,i}})^{B_j}}$	q_i et c_i : la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement ; $k_{R,i}$, $n_{R,i}$, $a_{R,j}$ et B_j : les constants du modèle.
Sheindorf – Rebuhn – Sheintuch (SRS)	$q_i = k_{F,i}.C_i\left(\sum_{j=1}^{N} a_{ij}.C_j\right)^{n_i-1}$	q_i et c_i : la concentration du composant i dans le solide et la phase fluide à l'équilibre, respectivement ; a_{ij} , $k_{F,I}$ et n_i : les paramètres constants du modèle, avec aii = ajj = 1.
Modèle proposé 1	$q_i = \frac{q_{m,i}.k_i.C_i^{n_i}}{(1+\sum_{j=1}^{N} k_j.C_j^{n_j})^{p_i}}$	q_i : la quantité adsorbée à équilibre avec la solution liquide (g d'adsorbat / g d'adsorbant) ; $q_{m,i}$: la capacité d'adsorption de saturation (g d'adsorbat / g d'adsorbant) ; les variables k_i, n_i et p_i : les constants de modèle ; C_i : la concentration d'adsorbat (g / l) de chaque composant dans la solution liquide ; N : le nombre total de composants dans le système.
Modèle proposé 2	$q_i = \frac{q_{m,i}.b_i.C_i^{\frac{1}{n}}}{1+b_i.C_i}\left(1+\frac{\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} a_i.C_j}{1+\sum_{\substack{j=1\\ j\neq i}}^{N} a_i.C_j}\right)$	q_i : la quantité adsorbée en équilibre avec la solution liquide (g d'adsorbat / g d'adsorbant), $q_{m,i}$: la capacité d'adsorption de saturation (g d'adsorbat / g d'adsorbant) ; b_i, n et a_i : les constants de modèle ; C_j : la concentration d'adsorbat (g/l) de chaque composant dans la solution liquide ; N : le nombre total de composants dans le système.

IV.3.2.2. Les méthodes d'optimisation

Dans cette contribution nous nous intéressons à la modélisation par les algorithmes suivants :

- Algorithme d'optimisation par ajustement des courbes des moindres carrés (Lsqcurvefit).
- Algorithme génétique (GA).

La méthodologie à suivre peut-être schématisée conformément à l'organigramme de la figure IV.3.2 qui résume les étapes d'optimisation des modèles proposés.

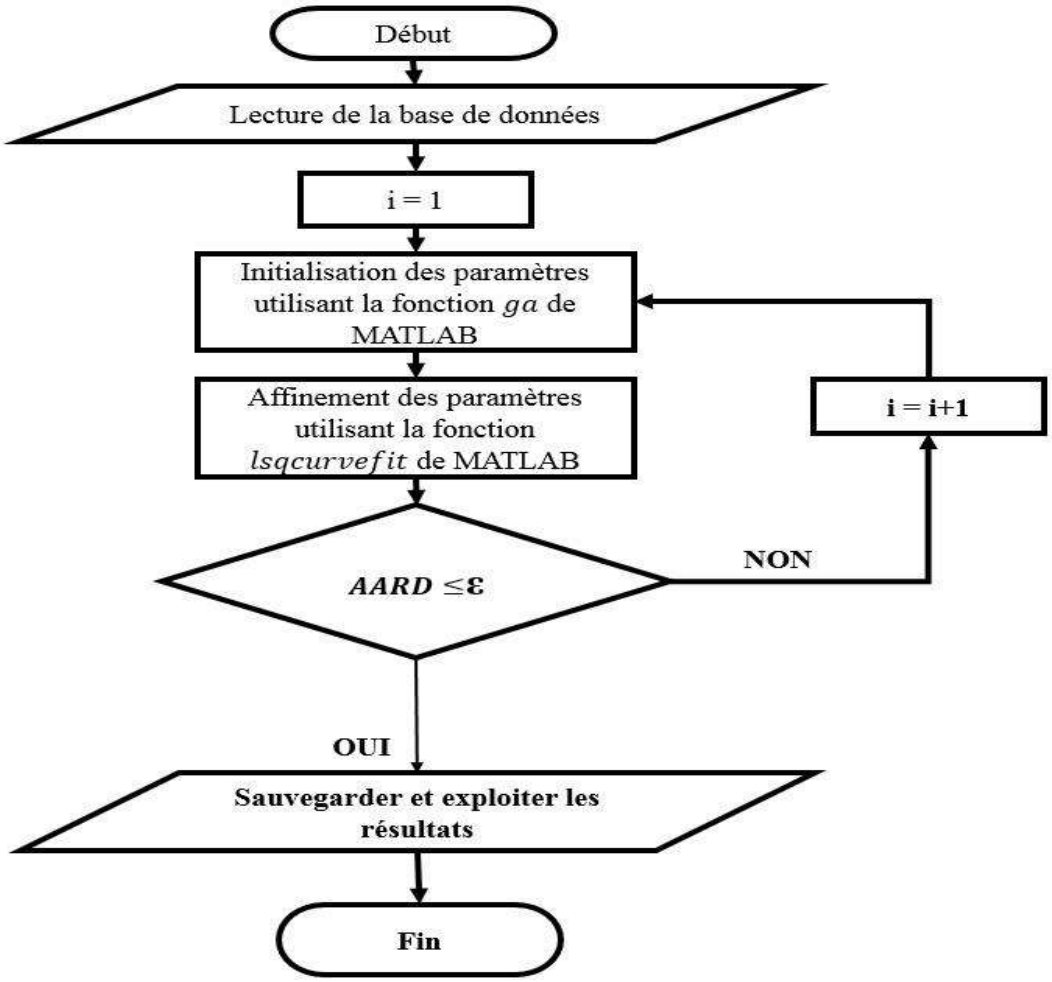


Figure IV.3.1. Organigramme de la méthode d'optimisation lsqcurvefit couplée avec GA.

IV.3.2.3. Collection de la base de données

Les données expérimentales sont tirées à partir de l'article [10]. Le tableau IV.3.2 représente les données expérimentales des quatre composants (métaux lourds) Cuivre, cadmium, plomb et nickel. La quantité adsorbée q_e [mg/g] et sa concentration à l'équilibre C_e [mg/l].

Dans cette étude, l'élimination de Cd^{2+}, $Cu^{2+,}$ Ni^{+2} et Pb^{+2} à partir de solutions aqueuses d'ions multi-composant utilisant de la bentonite naturelle. L'efficacité d'élimination des solutions aqueuses synthétiques des eaux usées a été étudiée dans la condition où la concentration d'ion métallique se varie [10].

Les capacités d'adsorption monocouche ($q^{o}_{m,i}$) de bentonite pour Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} et Pb^{2+} pour les systèmes mono-composant a été trouvé respectivement 31.25, 32.26, 26.32 et 85.47 mg/g. L'équilibre d'adsorption compétitive ($q^{mix}_{m,i}$) pour le système multi-composants (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}) avec différentes concentrations initiales d'ions métalliques a également été

déterminé respectivement 8, 9, 8.50 et 20 mg/g. Le tableau IV.3.2 représente les données expérimentales des quatre composants adsorbés [10].

Tableau IV.3.2. Les données expérimentales des quatre composants adsorbé [10].

Cuivre		**Cadmium**		**Plomb**		**Nickel**	
Ce (mg/l)	**qe (mg/g)**	**Ce (mg/l)**	**qe (mg/g)**	**Ce (mg/l)**	**qe (mg/g)**	**Ce (mg/l)**	**qe (mg/g)**
0,858369	3,1	1,41288	3,22581	0	4,11765	1,1792	3,5897
2,57511	4,8	4,46526	5,16129	1,62528	8,23529	1,7689	6,9231
10,7296	6,9	15,2781	7,95699	9,10158	13,2353	15,9198	6,1538
28,7554	7,3	26,669	7,63441	31,5305	15,5882	41,8632	4,9573
46,3519	8,8	38,2634	6,77419	54,2844	19,4118	63,6792	8,3761
68,2403	8,5	61,7089	6,98925	85,1648	18,8235	91,3915	7,3504
183,262	7,1	90,1145	7,84946	138,474	7,64706	239,9764	6,5812

La figure IV.3.3 représente la quantité adsorbée q_e [mg/g] des quatre adsorbats en fonction de la concentration à l'équilibre C_e [mg/l].

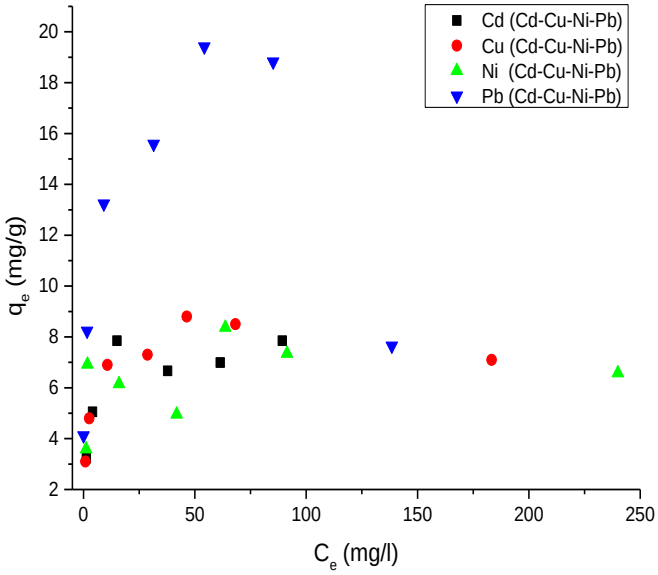


Figure IV.3.2 : La quantité adsorbés q_e (mg/g) des quatre adsorbats en fonction de la concentration à l'équilibre C_e(mg/l) [10].

IV.3.3. Résultats et discussion

IV.3.3.1. Les paramètres des algorithmes d'optimisation

Les paramètres d'optimisation sélectionnés et proposés dans cette contribution ont été réalisées à partir de programme de langage de calcul scientifique MATLAB comme suit :

- La collection des données expérimentales à partir de l'article [10].

- Nous avons utilisé la fonction GA programmé sur MATLAB qui utilise l'algorithme génétique pour trouver les approximations initiales des paramètres à optimiser.
- Ces approximations initiales se nourrissent la fonction lsqcurvefit programmé sur MATLAB, afin d'optimiser les paramètres du modèle.
- La fonction objective c'est l'erreur absolue relative moyenne (AARD %), utilisant une fonction qui contient les quantités adsorbées expérimentales et les quantités adsorbées calculées par le modèle proposé.

Avec :

$$AARD\% = \frac{1}{N}\sum\left(\left|\frac{y_i^{exp} - y_i^{cal}}{y_i^{exp}}\right|\right).100 \qquad \text{(IV.3.1)}$$

Le tableau IV.3.3 représentes l'erreur calcule par l'écart relatif moyen absolu (AARD %).

Tableau IV.3.3.A. Résultats d'optimisation par la méthode ga-Lsqcurvefit.

Modèle	**Systèmes**	**r**	**m**	**b**	**R^2**	**AARD (%)**	**AARDM (%)**	**nombre de paramètres**	**time**
Freundlich	Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8489	0.8942	0.6306	0.6776	8.6173	**14.9449**	20	18.1333
	Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9697	0.9319	0.4160	0.9399	9.7314			
	Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.5534	0.4960	2.4109	0.0746	7.8025			
	Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.8976	0.9258	0.1411	0.7673	33.6284			
Langmuir	Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.3137	0.2837	4.0156	0.4143	27,557	20.8126	8	30.4250
	Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9530	1.1005	-0.8169	0.8612	7,864			
	Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.3591	0.6010	2.2001	1.6421	25,986			
	Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.9431	1.1388	-3.5512	0.7083	24,162			
Modèle de Langmuir Modifie	Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	-0,0135	-0.0129	5.9779	1.0776	28.9862	21.4681	12	70.7590
	Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9534	0.9148	0.2945	0.8880	6.1403			
	Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.4663	0.7182	1.6631	0.9406	21.9495			
	Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.9426	1.1843	-3.2179	0.7615	28.7963			
modèles de Langmuir étendu	Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.2264	0.1998	4.3289	0.6810	27.7578	25.6727	5	11.5265
	Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.7746	0.8315	1.2738	0.5040	11.9713			
	Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.3504	0.4786	2.3499	1.3033	27.9536			
	Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.8335	0.9776	0.4675	0.5783	35.0079			

Tableau IV.3.3.B. Résultats d'optimisation par la méthode ga-Lsqcurvefit.

Langmuir-Freundlich (Sips)		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.3166	0.3079	3.8319	0.5068	20.1766	18.6548	12	89.6795
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9335	1.0595	-0.4054	0.8308	10.4408			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.5387	0.4942	3.1510	0.1465	18.0790			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.9304	1.0139	-0.9785	0.8187	25.9236			
Toth		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	-0.6215	-0.4467	6.7757	4.1261	47.8067	30,7209	9	205.1421
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8345	0.2676	4.5816	0.4097	22.4847			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.0239	0.0210	5.3474	1.0256	25.9140			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.9214	1.0290	-0.8213	0.8036	26.6781			
Redlich-Peterson		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.1266	0.1215	5.5084	0.6953	24.4994	19.9426	12	90.0426
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9623	0.9720	0.0880	0.9210	4.7651			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.4187	0.6431	1.9208	1.1196	21.8745			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.8211	0.3376	1.7575	0.8949	28.6313			
Redlich-Peterson modifier		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.1682	0.1606	4.8769	0.7250	23.7625	19.9679	16	88.3463
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9786	1.0512	-0.2727	0.9473	3.8406			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.4432	0.6916	1.5950	1.1053	23.5918			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.9516	1.1664	-3.3270	0.7778	28.6767			
Sheindorf Rebuhn Sheintuch (SRS)		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8208	0.6632	1.8590	0.6300	9.8215	23.8087	20	21.5187
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8272	0.8823	0.7317	0.6262	9.9721			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.6269	0.9906	-0.4922	0.6570	24.4760			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.6613	0.5184	0.2503	0.6767	50.9651			
Modèle proposé 1		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8687	0.7994	0.9580	0.7048	7.1911	**17.5693**	16	28.3014
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.8895	1.0302	-0.1720	0.7187	10.6487			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.7783	0.5664	2.5560	0.5906	10.4637			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.6671	0.6450	3.2426	0.3092	41.9735			
Modèle proposé 2		Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.5649	0.9719	-0.7988	1.3899	26.5348	21.8514	13	67.1453
		Cu^{2+}–Cd^{2+}–Ni^{2+}–Pb^{2+}	0.9771	0.9548	0.1125	0.9448	3.7338			
		Ni^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Pb^{2+}	0.8237	0.6734	1.8110	0.6519	9.3846			
		Pb^{2+}–Cd^{2+}–Cu^{2+}–Ni^{2+}	0.4162	0.3677	5.6368	-0.2105	47.7522			

De la figure IV.3.4 jusqu'à la figure IV.3.11 représentent la variation de la quantité adsorbée q_e(mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e(mg/l) des quatre composants adsorbés pour les onze isothermes.

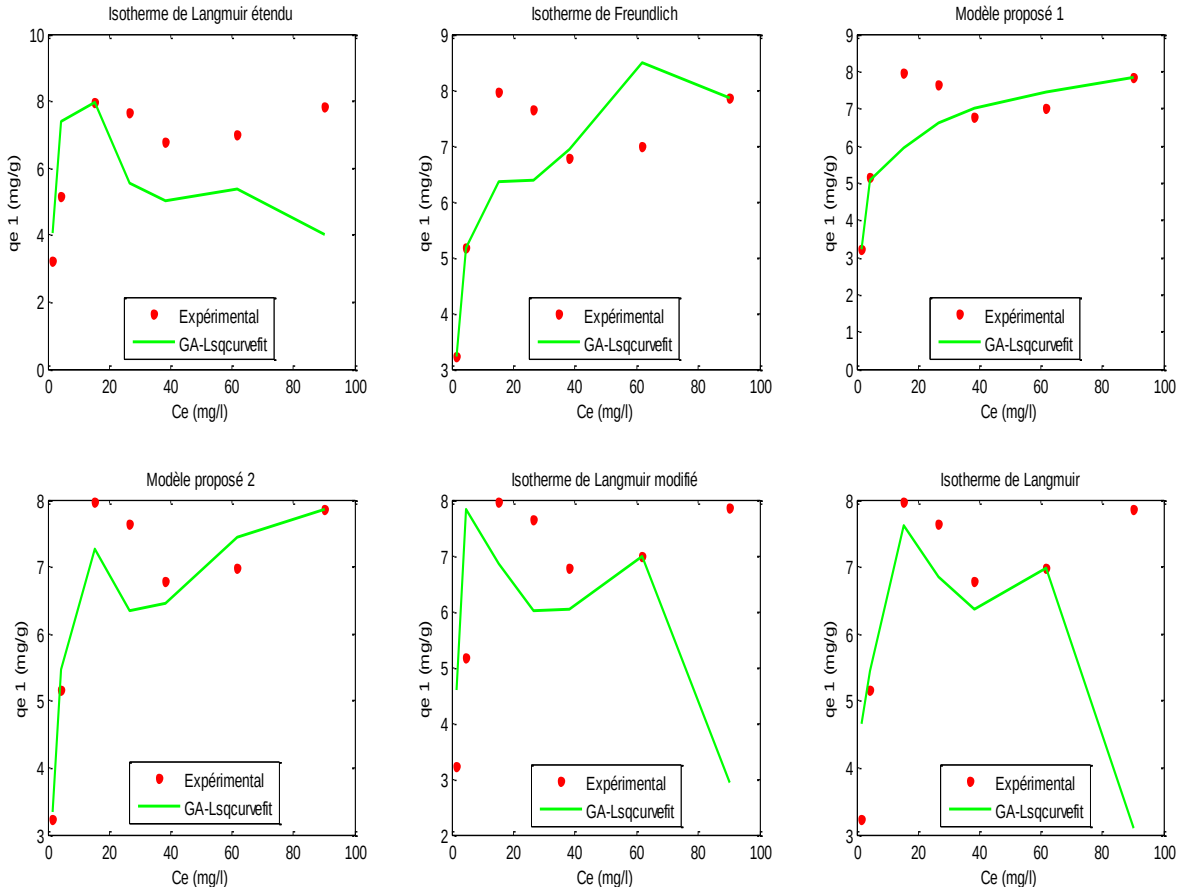


Figure IV.3.3 : Variation de la quantité adsorbée q_{e1} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir.

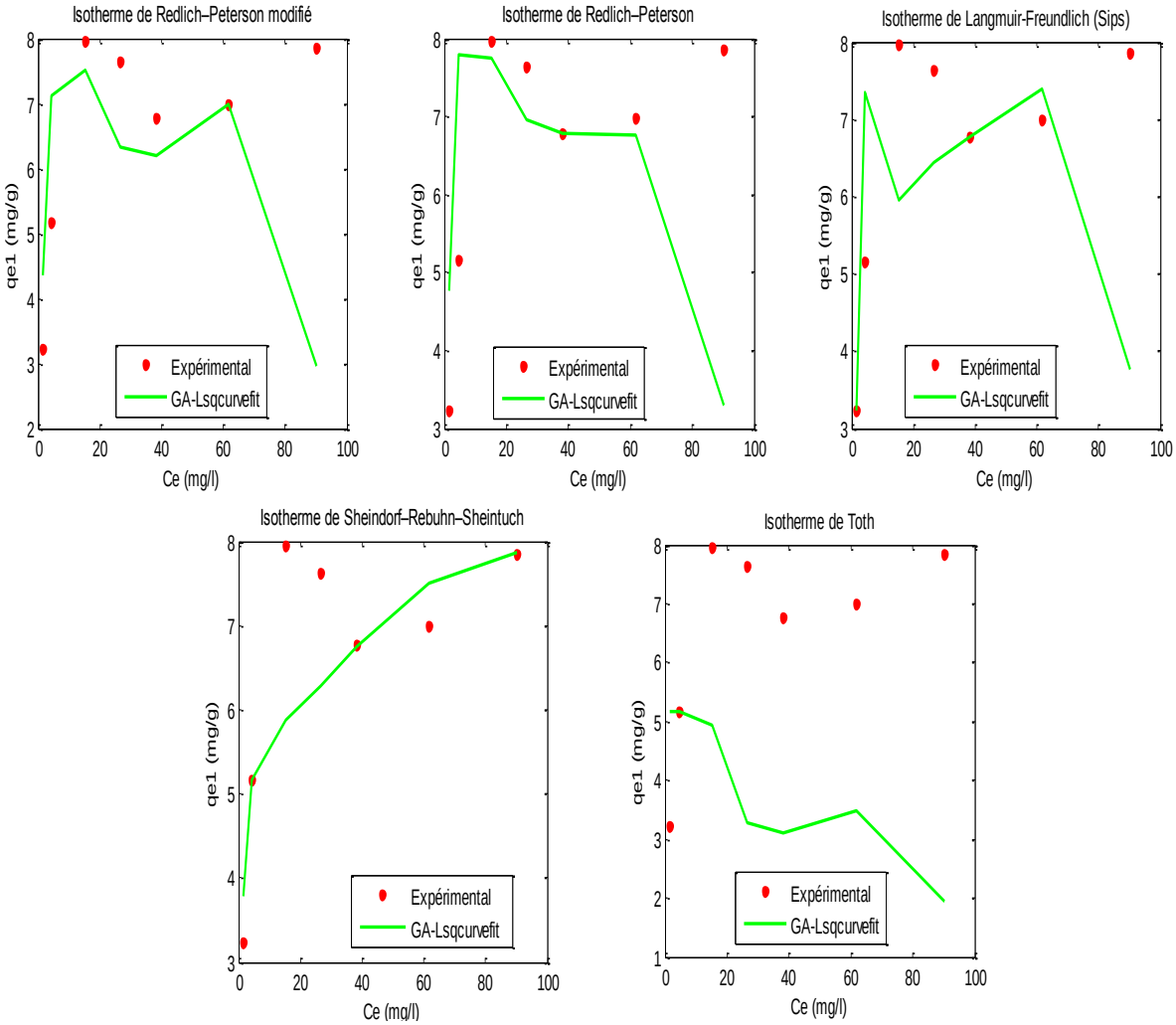


Figure IV.3.4 : Variation de la quantité adsorbée q_{e1} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes de Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth.

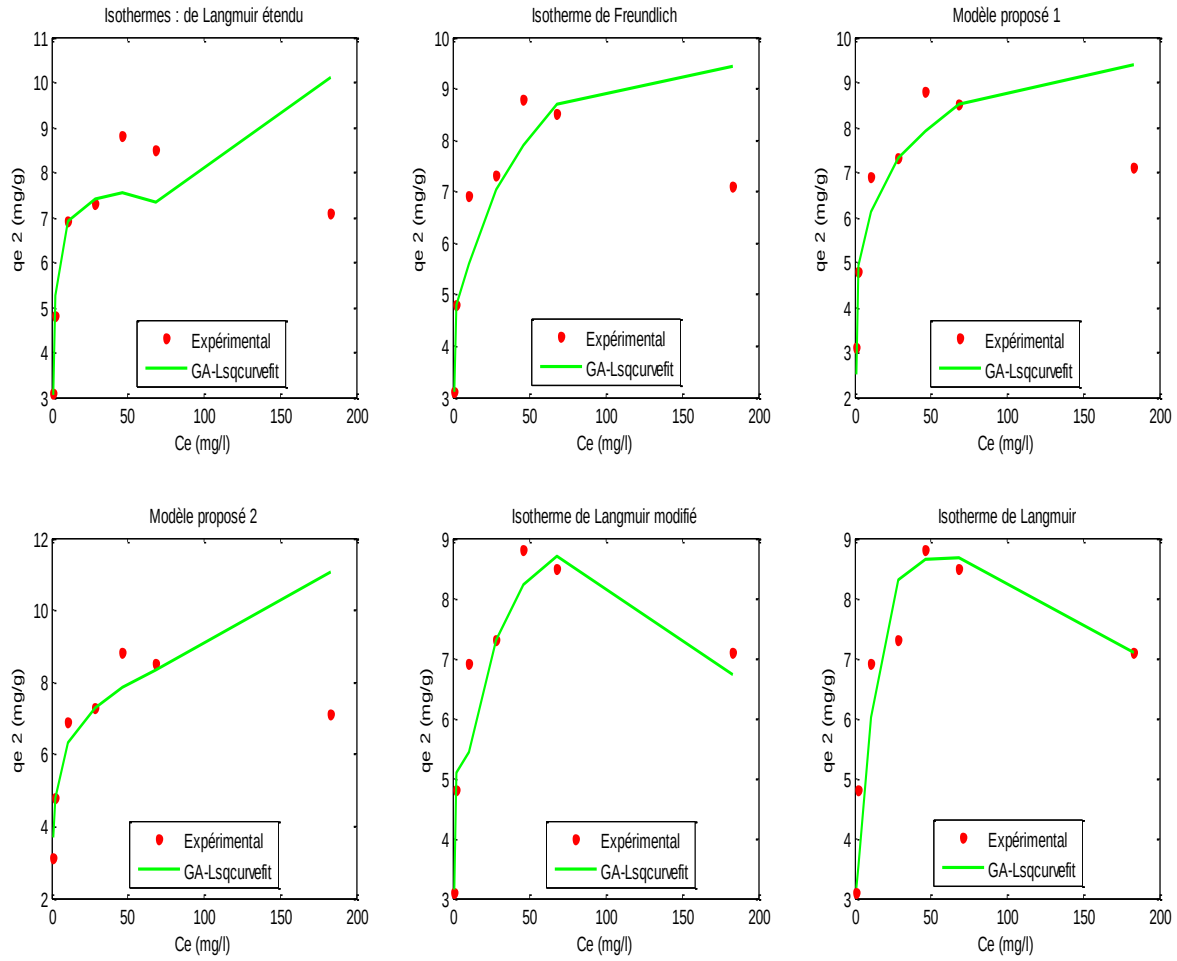


Figure IV.3.5 : Variation de la quantité adsorbée q_{e2} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir.

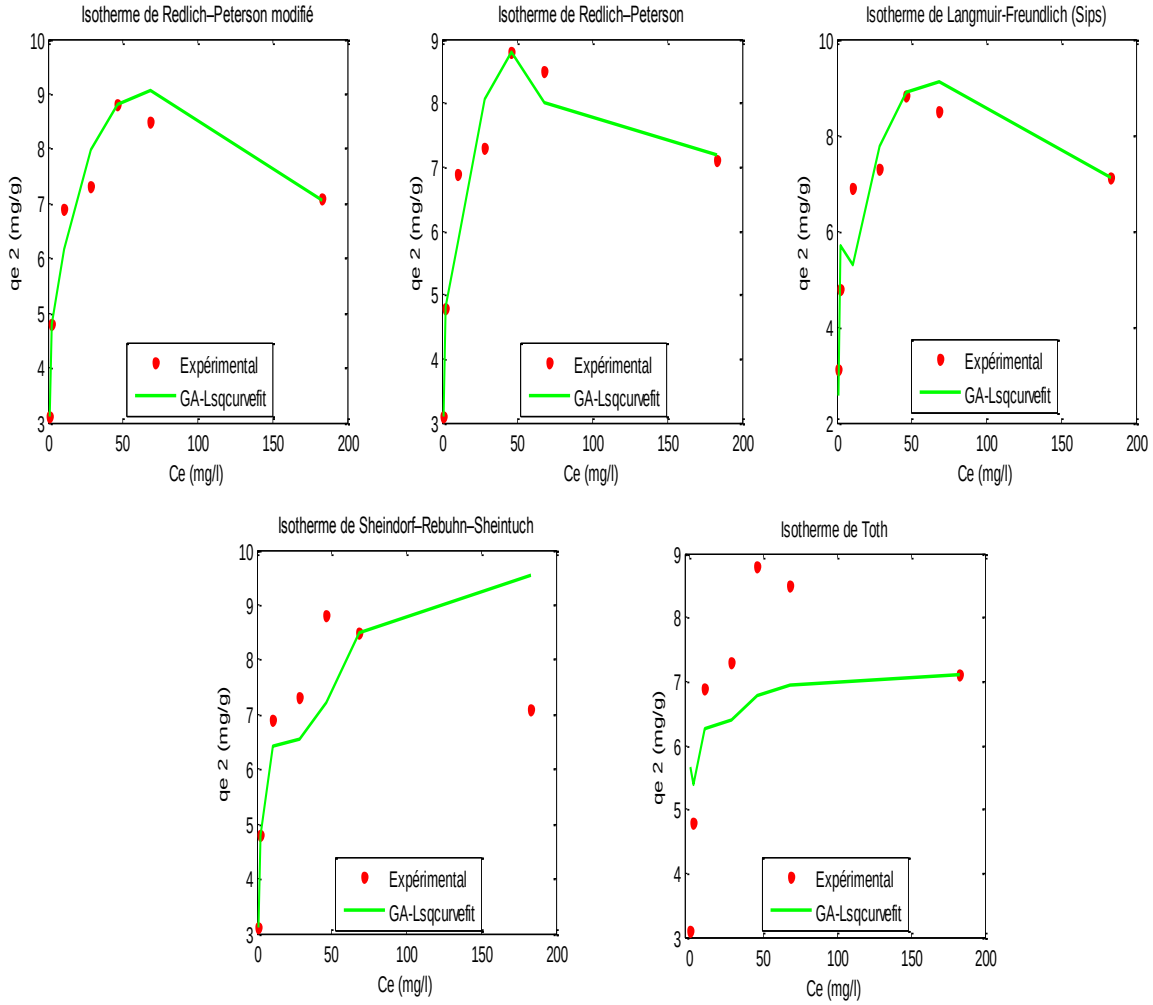


Figure IV.3.6 : Variation de la quantité adsorbée q_{e2} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth.

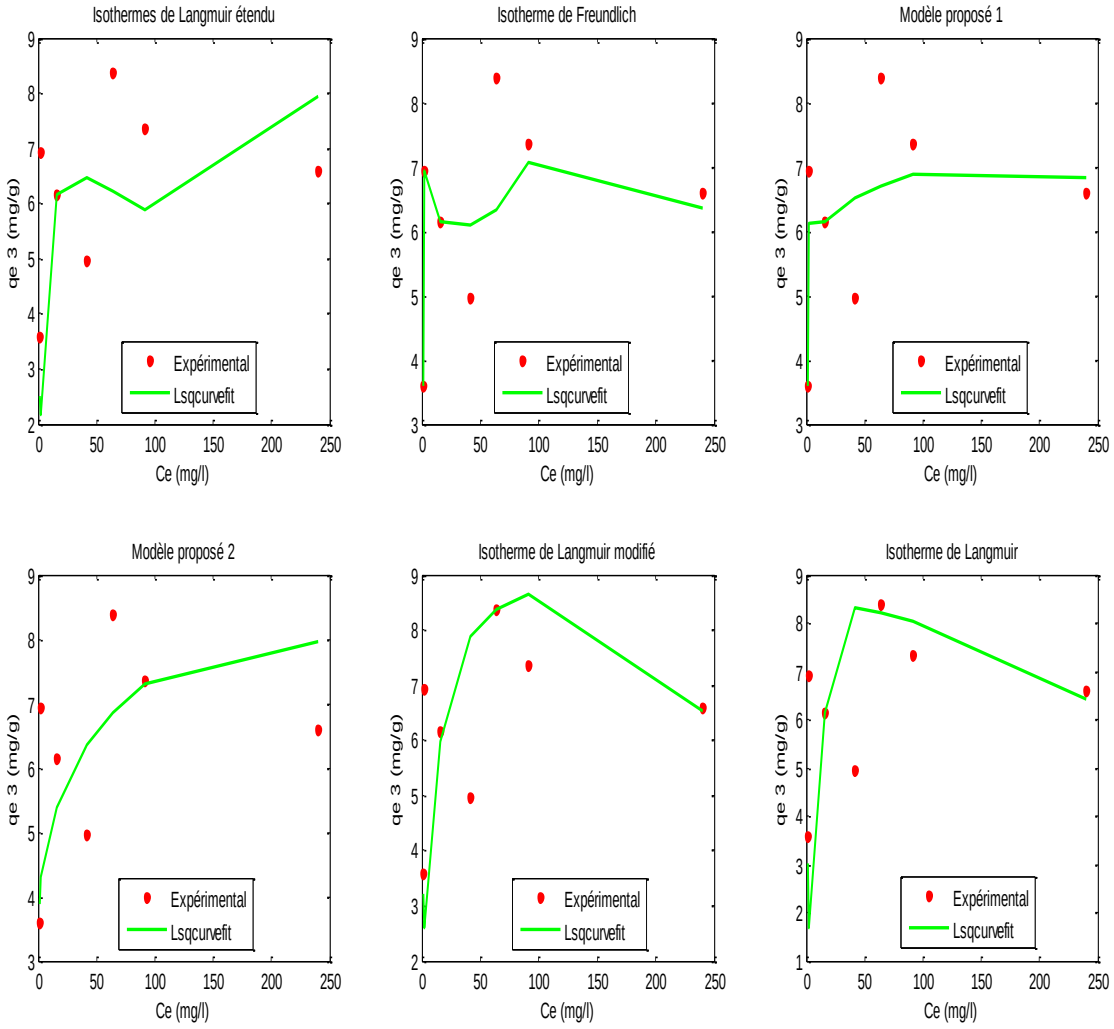


Figure IV.3.7 : Variation de la quantité adsorbée q_{e3} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir.

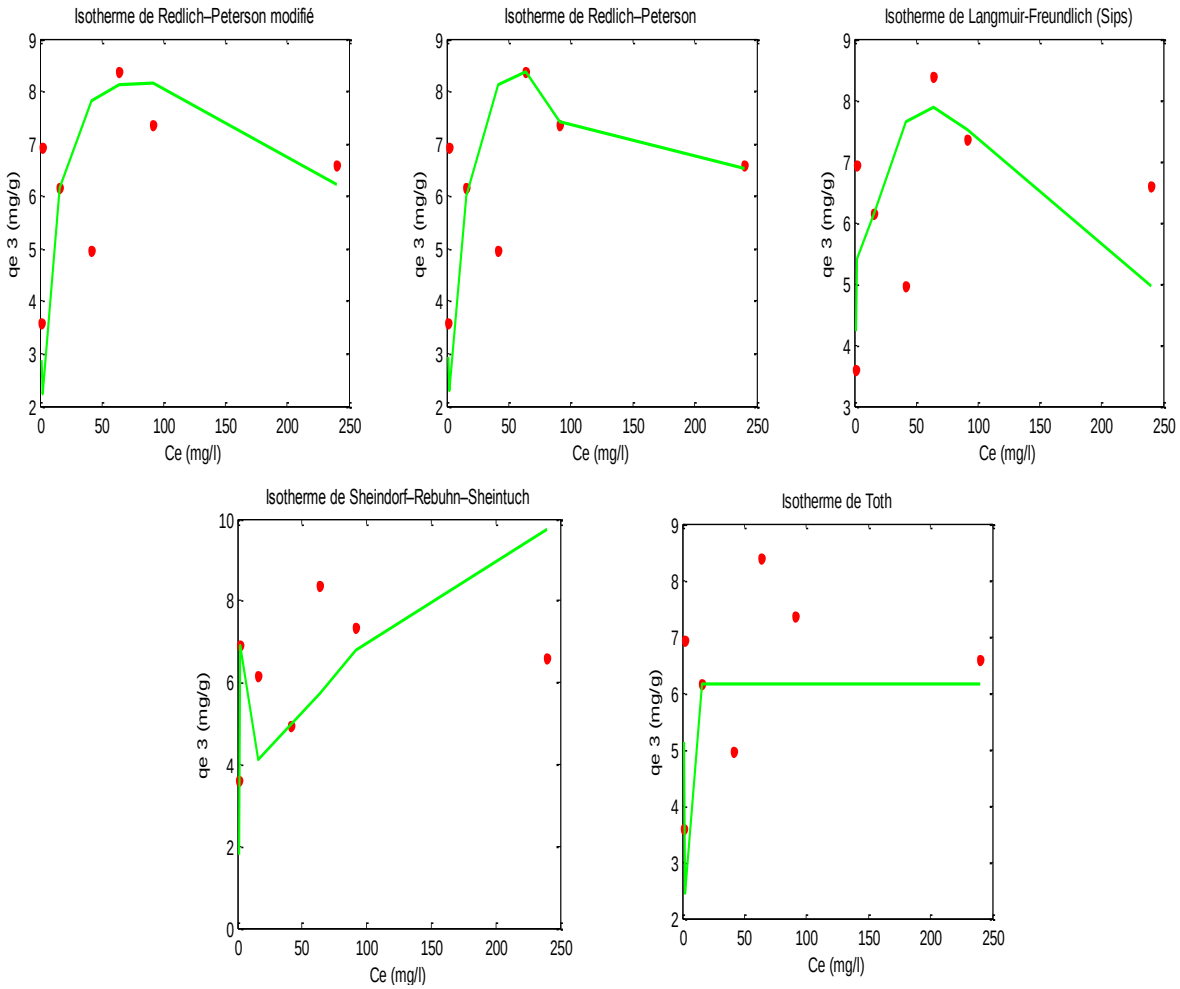


Figure IV.3.8 : Variation de la quantité adsorbée q_{e3} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth.

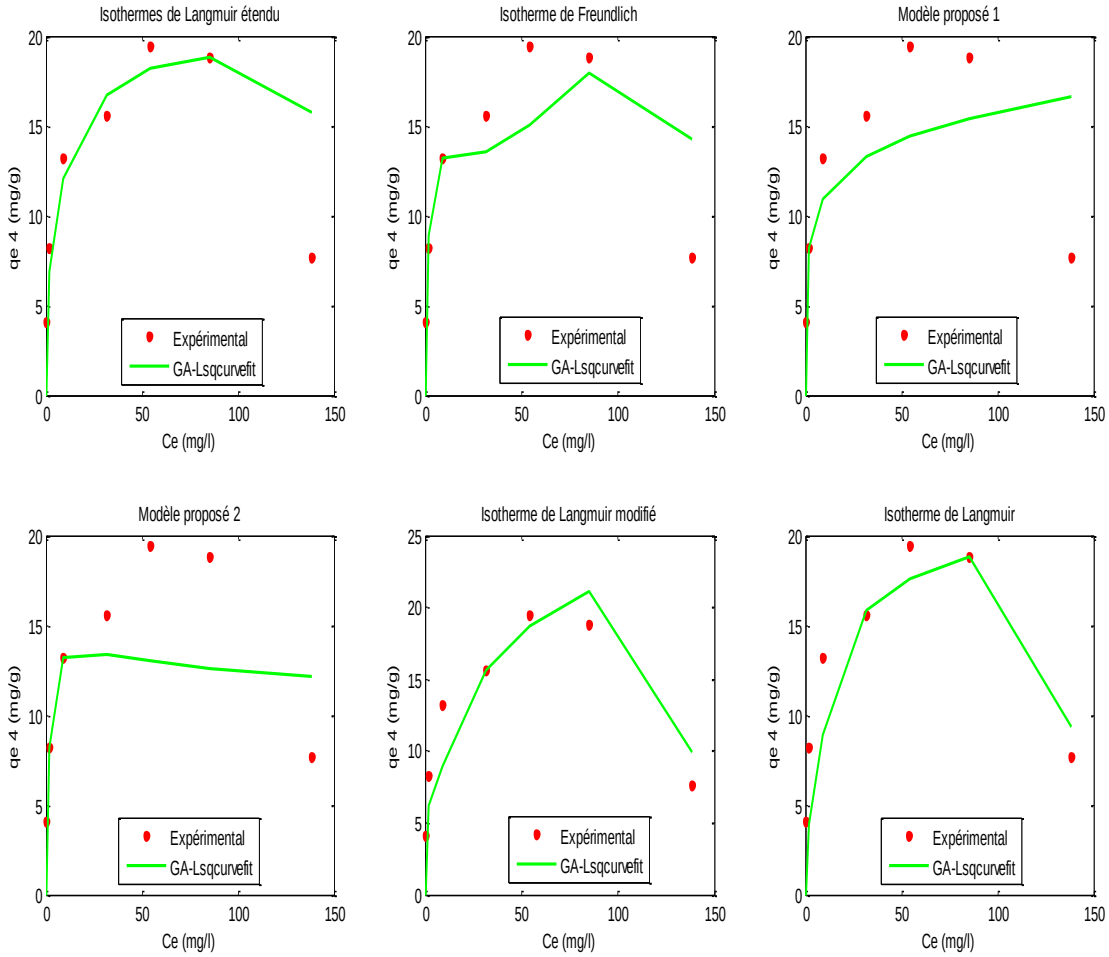


Figure IV.3.9 : Variation de la quantité adsorbée q_{e4} (mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Langmuir étendu, Freundlich, Modèle proposé 1, Modèle proposé 2, Langmuir modifié et Langmuir.

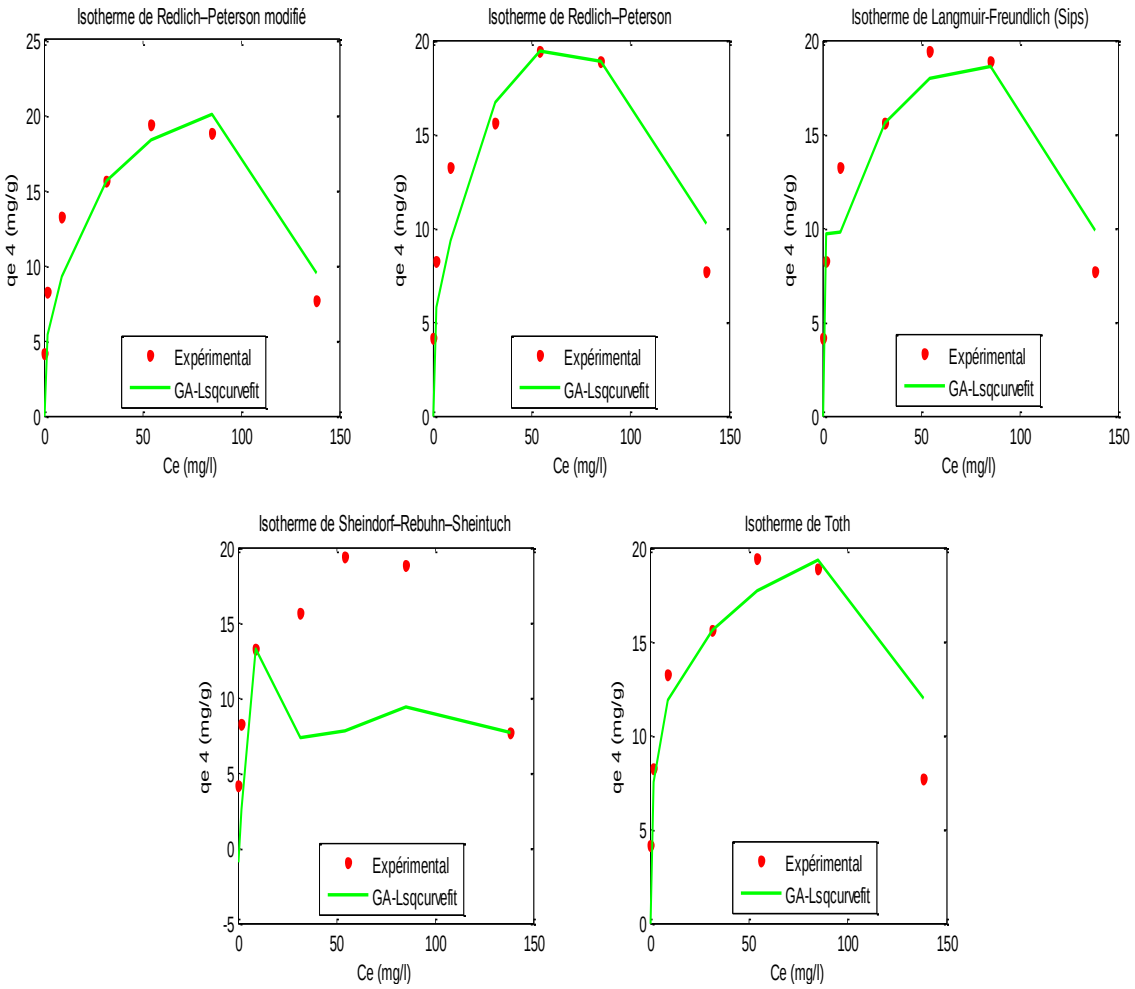


Figure IV.3.10 : Variation de la quantité adsorbée q_{e4}(mg/g) en fonction de la concentration d'équilibre C_e (mg/l) par les isothermes : Redlich–Peterson modifié, Redlich–Peterson, Sips, Sheindorf–Rebuhn–Sheintuch et Toth.

IV.3.3.2. Comparaison entre les meilleures isothermes d'adsorption

D'après les résultats qu'on a obtenus précédemment nous allons faire une comparaison entre les modèles qui ont la meilleure corrélation pour les quatre adsorbats. Les modèles choisis sont : Freundelich et le modèle proposé 1.

Les figures IV.3.12 et IV.3.13 représentes la différence entre la quantité adsorbée expérimentale et la quantité adsorbée calculé par l'isotherme de Freundelich et modèle proposé1 respectivement des quatre adsorbats.

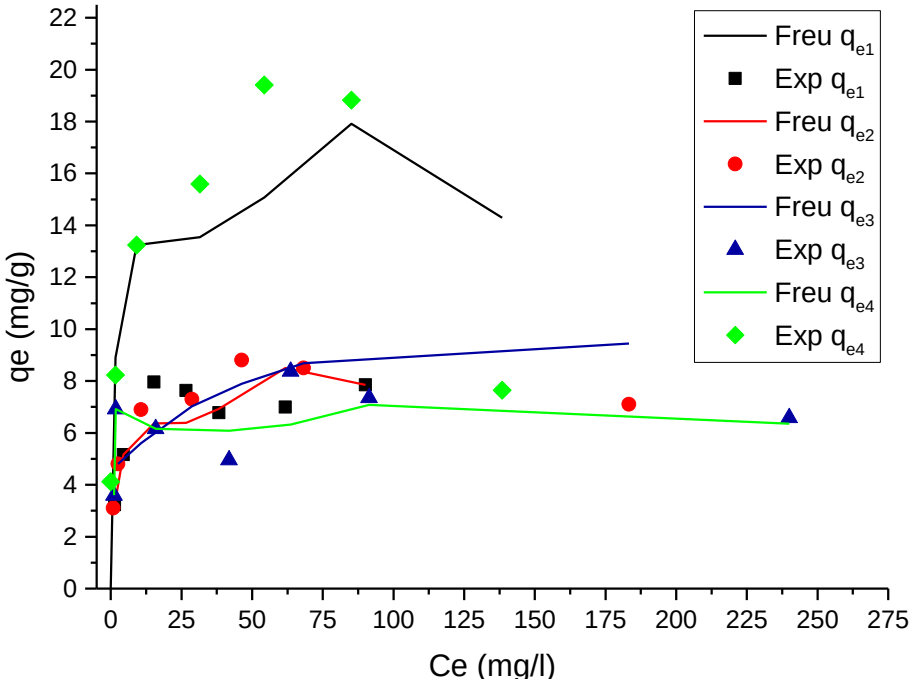


Figure IV.3.11 : Quantité adsorbée (q_e^{cal}) par l'isotherme de Freundlich pour les quatre adsorbats en fonction de la (Ce).

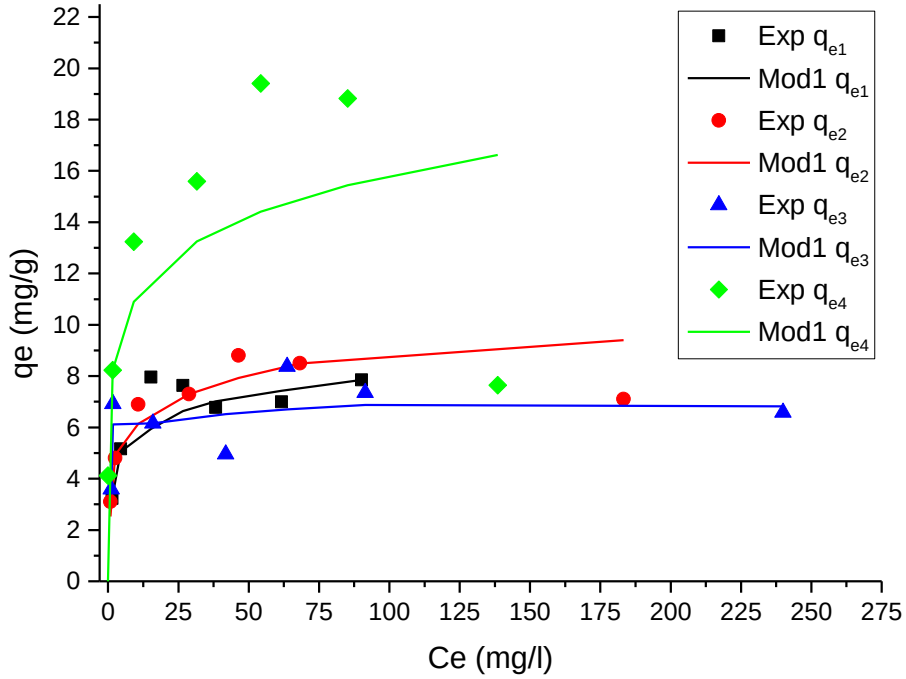


Figure IV.3.12 : Quantité adsorbé (q_e^{cal}) (mg/g) par le modèle (1) des quatre adsorbats en fonction de la (Ce).

La figure IV.3.14 représentés l'écart relatif absolu moyen en (%) pour les onze modèles d'adsorption par la méthode ga-lsqcurvefit.

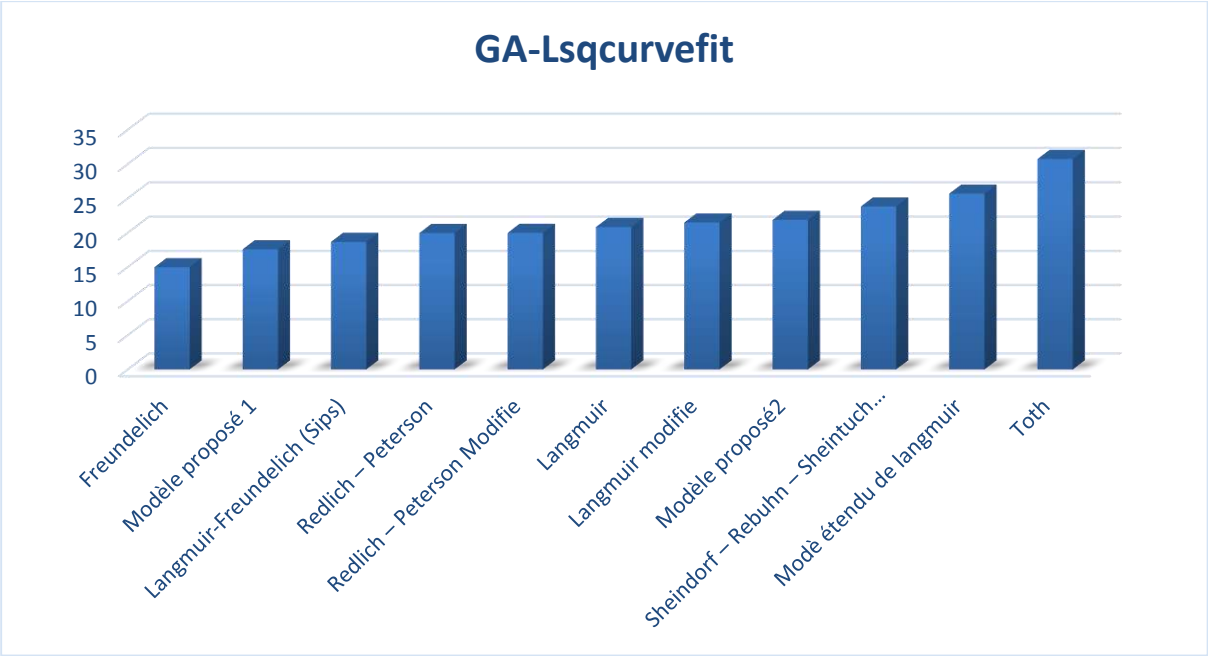


Figure IV.3.13 : Variation d'écart relatif moyen absolu (AARD) en (%) par la méthode GA-Lsqcurvefit en fonction des Isothermes.

Le tableau IV.3.4 représente tous les paramètres des isothermes qu'on a optimisé précédemment avec ces erreurs par la méthode ga- lsqcurvefit.

Tableau IV.3.4.A. Résultats des paramètres optimisés par la méthode GA- Lsqcurvefit.

Isothermes	Paramètres	Erreur AARD (%)
Langmuir	$q_{m,1}$=18.8439 ; b1=0.9381 ; b2=5.8657 ; b3=-1.697 ; b4=1.7366 ; $q_{m,2}$=3.3854 ; $q_{m,3}$=8.0671 ; $q_{m,4}$=-19.8659	20.8126
Freundelich	k1=4.1245 ; a11=1 ; a12=0.1672 ; a13=0.7844 ; a14=0.4794 ; n1=2.8632 ; k2=3.8841 ; a21=-0.0271; a22=1 ; a23=0.2317 ; a24=-0.2495 ; n2=5.3895 ; k3=3.4313 ; a31=-0.8130;a32=1.3061 ; a33=1 ; a34=-0.3991 ; n3=5.8801 ; k4=6.9426 ; a41=1.1609 ; a42=2.1810 ; a43=-0.3784 ; a44=1 ; n4=3.5842	**14.9449**
Langmuir-Freundelich	$q_{m,1}$=9.6793 ; k1=-1.2842 ; n1=0.6922 ; k2=-2.3272; n2=0.6973 ; k3=1.9863 ; n3=0.5426 ; k4=3.7415 ; n4=0.6218; $q_{m,2}$=6.0167 ; $q_{m,3}$=9.5206 ; $q_{m,4}$=-9.1449	18.6548
Toth	qs=4.3124 ; k1=1.1984 ; n=129.4441 ; k2=2.1634 ; k3=1.4310 ; k4=4.8124 ;	30.7209
modèles de Langmuir étendu	q_{max}=38.2626 ; k1=0.1003 ; k2=0.1239 ; k3=0.0744 ; k4=0.2553	25.6727
Langmuir modifie	$q_{m,1}$=24.0618 ; b1=1.5722 ; n1=1.6874 ; b2=-0.0451 ; n2=-0.0116 ; b3=1.4010 ; n3=1.3418 ; b4=1.9468 ; n4=-0.7499 ; $q_{m,2}$=6.4964 ; $q_{m,3}$=17.9270 ; $q_{m,4}$=-18.9328	21.4681

Tableau IV.3.4.B. Résultats des paramètres optimisés par la méthode GA- Lsqcurvefit.

Sheindorf Rebuhn Sheintuch (SRS)	Kf1=4.6222 ; a11=1 ; a12=-0.2482 ; a13=0.2156 ; a14=0.0489 ; n1=-0.8305 ; Kf2=1.9800 ; a21=-0.3676 ; a22=1 ; a23=-0.0385 ; a24=-0.0195 ; n2=-0.7179;Kf3=1.5333;a31=-0.8612 ; a32=0.6160 ; a33=1 ; a34=0.4071 ; n3=-0.6085 ; Kf4=2.7082 ; a41=-1.0303 ; a42=2.4399 ; a43=-1.0885 ; a44=1 ; n4=-0.6923	23.8087
Redlich-Peterson	a1=1.1087 ; b1=0.0022 ; B1=1.8054;b2=-0.6039 ; B2=3.6254 ; b3=0.3277 ; B3=0.8554 ; b4=-0.6784 ; B4=0.6107 ; a2=1.1891 ; a3=0.8238 ; a4=2.2396	19.9426
Redlich-Peterson modifier	kr1=0.9101 ; nr1=1.0343 ; ar1=-0.7565 ; B1=3.1364 ; ar2=-0.8594 ; nr2=0.6415 ; B2=1.1043 ; ar3=0.2022 ; nr3=1.2369 ; B3=0.9788 ; ar4=-0.2724 ; nr4=0.5573 ; B4=0.6416 ; kr2=0.6609 ; kr3=0.8566 ; kr4=1.0220	19.9679
Modèle proposé 1	$q_{m,1}$=2.5771 ; k1=0.6931 ; n1=0.0502 ; n2=0.0445 ; n3=-0.0611 ; n4=0.1976 ; p1=-0.5202 ; $q_{m,2}$=1.8386 ; k2=0.5591 ; p2=-0.8214 ; $q_{m,3}$=2.1129 ; k3=0.7592 ; p3=-0.7395 ; $q_{m,4}$=4.4547 ; k4=3.0283 ; p4=0.3176	**17.5693**
Modèle proposé 2	$q_{m,1}$=0.7945 ; b1=-1.9287 ; n=7.6981 ; a1=0.6069 ; $q_{m,2}$=1.0969 ; b2=1.5395 ; a2=0.6444 ; $q_{m,3}$=3.5112 ; b3=1.0595 ; a3=0.2476 ;$q_{m,4}$=0.3605 ; b4=0.8439 ; a4=3.3543	21.8514

IV.3.4. Conclusion

Dans la troisième contribution, nous avons proposé deux modèles d'adsorption multi-composants afin de faire une comparaison avec neuf modèles empiriques publiés dans la littérature. L'identification des paramètres des isothermes d'adsorption pour un système multi-composant a été faite en utilisant la méthode « ga-lsqcurvefit ». Les résultats montrent que l'isothermes de Freundelich et le modèle proposé 1 sont les plus appropriés à décrire la cinétique d'adsorption de système multi-composant sélectionné, avec une erreur relative absolue moyenne (AARD)= 14.94 et 17.56 % pour l'isotherme de Freundelich et le modèle proposé 1 respectivement.

Conclusion générale

Cette thèse traite la modélisation de phénomène de l'adsorption compétitive de différents systèmes (colorant, composés organiques, métaux lourds) sur différents adsorbants par la méthode des réseaux de neurones artificiels et la méthode d'optimisation avec l'utilisation de l'algorithme génétique qui font partie de nouvelles techniques sous l'égide de l'intelligence computationnelle ou des sciences cognitives.

Notre première contribution a porté sur l'utilisation des réseaux de neurones artificiels pour la modélisation de phénomène de l'adsorption compétitive des colorant pour un système ternaire. Dans cette contribution, un modèle de neuronal de type rétro-propagation (feed-forward) construit dans le but de prédire la quantité adsorbée des colorants. Le modèle neuronal comporte trois étapes :

1. Optimisation des paramètres fondamentaux :

- Le nombre de neurone dans la couche d'entrée : Le choix est porté sur neuf (9) neurones.
- Les fonctions d'activation pour chaque couche : le choix est porté sur la fonction tangent sigmoïde pour les deux couches cachées et la fonction Purelin pour la couche de sortie.
- Le nombre de neurone dans chaque couche cachée : onze (11) neurones dans la première couche cachée et quatre (4) neurones dans la deuxième couche cachée, donne le meilleur résultat parmi le nombre de neurones testés.
- Le nombre de neurone dans la couche de sortie : Le choix est porté sur trois (3) neurones.

2. Les algorithmes d'apprentissage : l'algorithme de "Levenberg–Marquardt, donne le résultat les plus performants.
3. Fonctions de normalisation : Une seule fonction de normalisation a été utilisée, cette dernière normalise la base de données entre [-1 et 1] est programmé sous Matlab sous le nom premnmx.

Une bonne concordance, entre la quantité adsorbée expérimentale et la quantité adsorbée prédite (calculée), pour le modèle neuronal a été obtenus avec une erreur quadratique moyenne MSE = [0.2717, 0.2885, 0.5445] et un coefficient de détermination de R^2= [0.9999, 0.9997, 0.9997] ce qui montre la robustesse du modèle établi.

Notre deuxième contribution est consacrée sur la prédiction de la quantité adsorbée par les réseaux de neurones artificiels de phénomène de l'adsorption compétitive pour un système ternaire (composés organiques). Pour cela, un programme Matlab a été élaboré qui comporte les mêmes étapes qui sont utilisées dans la première contribution. La meilleure architecture du réseau se

compose d'une seule couche cachée avec 9 neurones, a été obtenu avec l'utilisation de la fonction d'activation tangent sigmoïde pour la couche cachée, la fonction Purelin pour la couche de sortie et l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt. Les résultats de cette contribution indiquent que le modèle RNSO est capable de prédire la quantité adsorbée des composés organique avec une erreur quadratique moyenne EQM [0.2393, 0.7457, 0.9805].

Dans la troisième contribution, deux modèles de phénomène de l'adsorption compétitive ont été proposés afin de faire une comparaison avec neuf modèles empiriques de phénomène de l'adsorption compétitive avec l'utilisation d'un couplage de deux méthode d'optimisation : algorithme génétique avec algorithme d'optimisation par ajustement des courbes des moindres carrés, à partir des résultats expérimentaux tirées de la littérature d'un système quaternaire (métaux lourds). Les résultats obtenus ont montré que l'isotherme de Freundelich et le modèle proposé 1 sont les plus appropriés à décrire la cinétique d'adsorption multi-composant sélectionné avec une erreur absolue relative moyenne (AARD)=14.94% et 17.56%, et un coefficient de détermination = 0.8774 et 0.8009 pour l'isotherme de Freundelich et le modèle proposé 1 respectivement.

En perspective, tout en estimant avoir atteint notre objectif tracé pour cette étude, il serait souhaitable d'essayer d'autres techniques récentes de modélisation et d'optimisation d'intelligence artificielle telles que les approches de modélisation type support vecteur machine, réseau de neurone type bootstrap, logique floue couplé avec réseaux de neurones artificiels (ANFIS) etc.

Annexe 1

Tableau 1 : L'ensemble des erreurs de chaque nombre de neurone dans les couches cachées.

i	j	Erreur
2	2	200.0000
2	3	45.7460
2	4	33.9324
2	5	33.7348
2	6	34.5590
2	7	38.9273
2	8	31.3047
2	9	31.0510
2	10	37.4407
2	11	14.0611
2	12	29.3147
2	13	73.8452
2	14	7.3872
2	15	5.0871
2	16	28.5522
2	17	29.7413
2	18	30.5454
2	19	26.1484
2	20	11.4587
3	2	200.0000
3	3	30.2096
3	4	31.8776
3	5	8.2650
3	6	23.6789
3	7	28.9150
3	8	4.5930
3	9	25.0578
3	10	29.2069
3	11	4.5603
3	12	3.1203
3	13	9.3820
3	14	6.9144
3	15	4.0925
3	16	1.8429
3	17	1.7444
3	18	2.1262
3	19	1.4664
3	20	2.4843
4	2	200.0000
4	3	38.1369
4	4	200.0000
4	5	12.4104
4	6	6.1895
4	7	12.3964
4	8	3.2423
4	9	3.3732
4	10	1.9928
4	11	2.1623
4	12	1.8173
4	13	1.3854
4	14	2.0166
4	15	1.3684
4	16	1.5268
4	17	0.7994
4	18	1.2008
4	19	1.2712
4	0	1.3466
5	2	200.0000
5	3	17.8422
5	4	8.6512
5	5	3.2089
5	6	10.4829
5	7	1.9537
5	8	2.4220
5	9	27.9286
5	10	3.0172
5	11	1.1361
5	12	1.4707
5	13	1.0658
5	14	0.8010
5	15	1.9142
5	16	0.7224
5	17	0.6759
5	18	0.6788
5	19	0.7198
5	20	0.9257
6	2	200.0000
6	3	13.3738
6	4	2.0171
6	5	1.4906
6	6	3.0532
6	7	1.9763
6	8	1.6435
6	9	1.8585
6	10	2.0609
6	11	1.0693
6	12	1.3705
6	13	0.5529
6	14	0.6149
6	15	0.8250
6	16	0.9173
6	17	1.1120
6	18	0.5859
6	19	1.1262
6	20	0.8851
7	2	200.0000
7	3	3.7849
7	4	117.4679
7	5	1.4812
7	6	1.0233
7	7	3.3762
7	8	1.8714
7	9	1.5256
7	10	1.2396
7	11	0.6696
7	12	0.7289
7	13	0.4929
7	14	0.8383
7	15	0.4516
7	16	0.5023
7	17	1.2495

7	18	0.8620
7	19	0.5041
7	20	0.5880
8	2	200.0000
8	3	115.4115
8	4	2.1133
8	5	1.5759
8	6	1.0348
8	7	1.1709
8	8	1.1260
8	9	2.2259
8	10	1.0024
8	11	0.8356
8	12	7.6853
8	13	0.8518
8	14	0.6524
8	15	2.8713
8	16	0.6640
8	17	0.4496
8	18	0.6892
8	19	1.0199
8	20	0.7366
9	2	200.0000
9	3	15.0803
9	4	4.1977
9	5	2.4770
9	6	0.5551
9	7	1.8434
9	8	0.4666
9	9	0.6798
9	10	0.4566
9	11	0.4291
9	12	0.4097
9	13	0.8779
9	14	0.8384
9	15	0.5256
9	16	0.4097
9	17	0.4774
9	18	0.4507
9	19	0.4875
9	20	0.8859
10	2	200.0000
10	3	7.5792
10	4	0.9135
10	5	1.1280
10	6	0.8339
10	7	0.8643
10	8	4.2806
10	9	0.4889
10	10	200.0000
10	11	0.4996
10	12	1.3172
10	13	0.4607
10	14	0.5452
10	15	0.5504
10	16	0.4874
10	17	0.5707
10	18	0.3952
10	19	0.6203
10	20	0.5241
11	2	200.0000
11	3	0.6415
11	**4**	**0.3682**
11	5	1.9354
11	6	16.6314
11	7	0.8105
11	8	0.7605
11	9	0.8986
11	10	0.4136
11	11	1.1219
11	12	1.2662
11	13	0.4243
11	14	0.3690
11	15	0.5112
11	16	0.4493
11	17	0.4435
11	18	0.4979
11	19	9.0289
11	20	0.5390
12	2	200.0000
12	3	45.9250
12	4	200.0000
12	5	0.6669
12	6	2.0680
12	7	0.4568
12	8	0.7425
12	9	0.4490
12	10	0.8893
12	11	0.5404
12	12	0.4718
12	13	0.3899
12	14	0.3907
12	15	0.7460
12	16	0.3916
12	17	0.4138
12	18	0.3763
12	19	0.7712
12	20	0.5689
13	2	200.0000
13	3	1.7636
13	4	0.6964
13	5	0.5783
13	6	0.4440
13	7	0.4041
13	8	0.3906
13	9	0.5787
13	10	0.3983
13	11	0.3919
13	12	0.3820
13	13	27.5572
13	14	0.4206
13	15	0.3920
13	16	0.3903
13	17	0.4188
13	18	0.4296
13	19	0.3972
13	20	0.4143
14	2	200.0000
14	3	12.3353

14	4	0.3998
14	5	0.6479
14	6	0.4895
14	7	200.0000
14	8	0.9281
14	9	0.9245
14	10	0.3919
14	11	0.3961
14	12	0.4360
14	13	0.6356
14	14	0.4432
14	15	0.6427
14	16	0.5302
14	17	0.4183
14	18	0.3738
14	19	0.4006
14	20	0.3896
15	2	200.0000
15	3	0.9317
15	4	0.4497
15	5	18.3334
15	6	0.8807
15	7	0.4589
15	8	0.3827
15	9	0.4305
15	10	200.0000
15	11	0.4821
15	12	0.6128
15	13	0.4572
15	14	0.4563

15	15	0.3911
15	16	0.4193
15	17	200.0000
15	18	187.2269
15	19	0.4238
15	20	0.4163
16	2	200.0000
16	3	0.5286
16	4	1.6168
16	5	0.3768
16	6	1.2297
16	7	0.6787
16	8	0.7639
16	9	200.0000
16	10	0.4663
16	11	0.3817
16	12	200.0000
16	13	0.4009
16	14	0.4479
16	15	3.7440
16	16	0.4751
16	17	0.4515
16	18	0.4523
16	19	0.3793
16	20	47.7245
17	2	200.0000
17	3	0.4662
17	4	1.0335
17	5	2.3188
17	6	200.0000

17	7	127.2499
17	8	200.0000
17	9	59.3127
17	10	0.4142
17	11	0.5349
17	12	0.4328
17	13	0.4414
17	14	0.4201
17	15	0.4666
17	16	0.3955
17	17	0.4939
17	18	200.0000
17	19	0.4192
17	20	0.4213
18	2	200.0000
18	3	200.0000
18	4	0.4288
18	5	200.0000
18	6	0.3783
18	7	0.3927
18	8	0.3800
18	9	0.4581
18	10	0.4814
18	11	0.4938
18	12	0.4558
18	13	0.4494
18	14	0.4175
18	15	0.3842
18	16	2.1875
18	17	0.3917

18	18	0.4663
18	19	0.5735
18	20	0.5491
19	2	200.0000
19	3	101.8183
19	4	200.0000
19	5	200.0000
19	6	0.4020
19	7	0.4274
19	8	0.5016
19	9	0.3878
19	10	200.0000
19	11	0.5568
19	12	0.4161
19	13	0.4903
19	14	1.6935
19	15	200.0000
19	16	0.4804
19	17	200.0000
19	18	0.5569
19	19	0.5550
19	20	0.4987
20	2	200.0000
20	3	46.0109
20	4	200.0000
20	5	0.4329
20	6	200.0000
20	7	200.0000
20	8	0.4611
20	9	0.4654

20	10	0.5861
20	11	200.0000
20	12	0.4199
20	13	0.6744
20	14	0.5965
20	15	0.3810
20	16	0.9288
20	17	0.7731
20	18	200.0000
20	19	200.0000
20	20	0.4371

Annexe 2

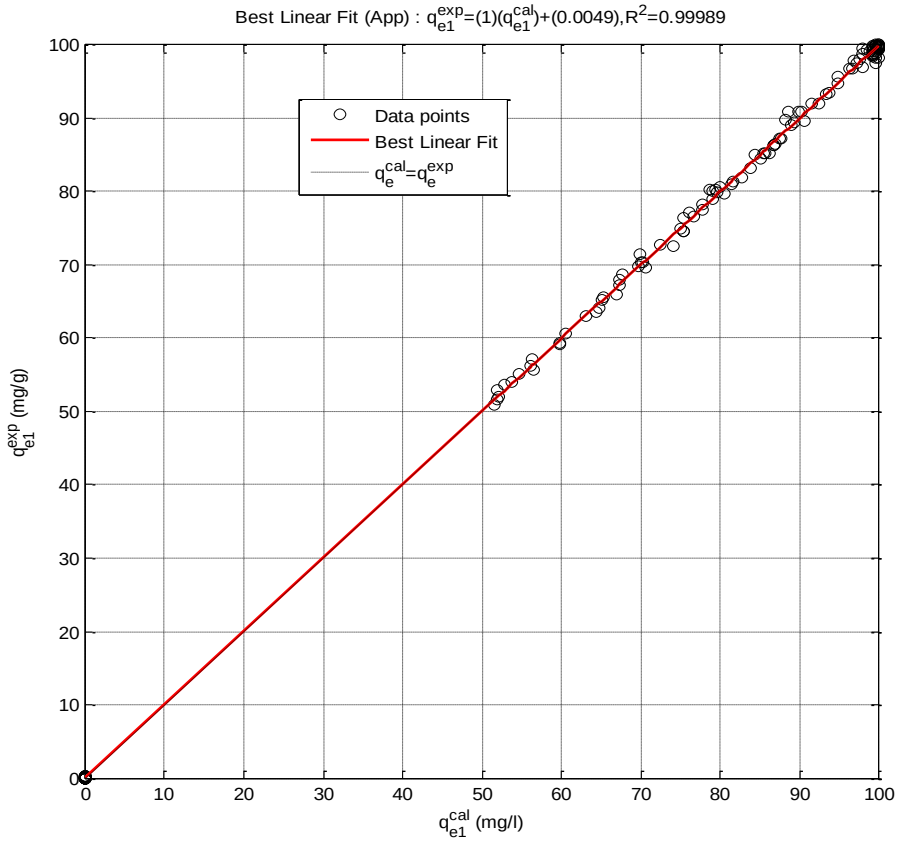


Figure 1 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et expérimentale (q_{e1}^{exp}) pour la phase d'apprentissage.

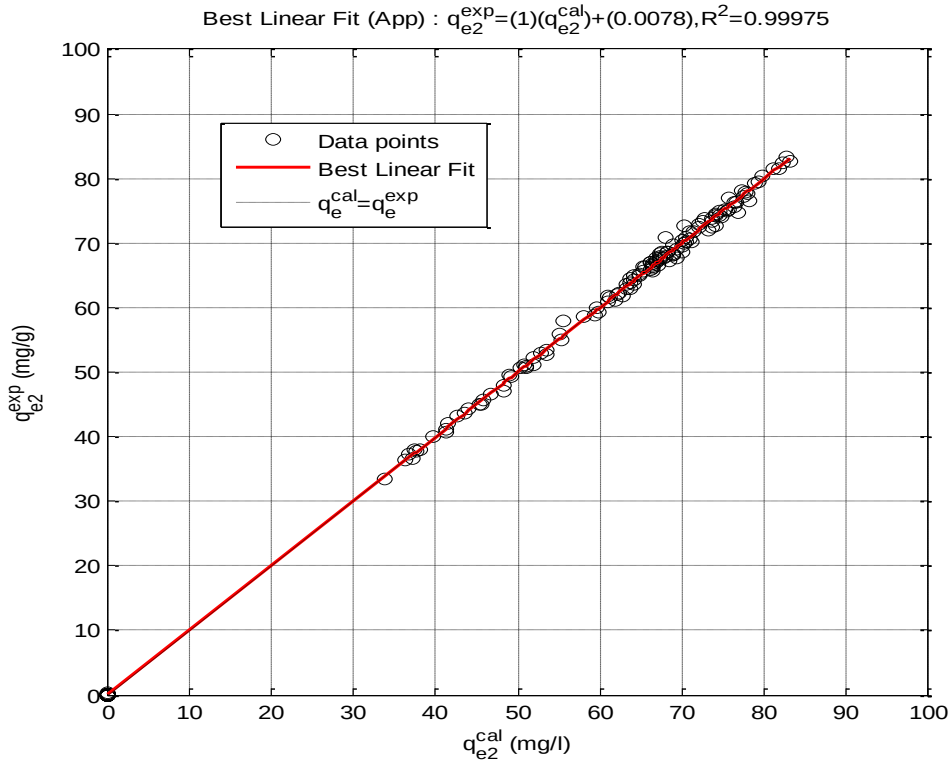


Figure A4.2 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et expérimentale (q_{e2}^{exp}) pour la phase d'apprentissage.

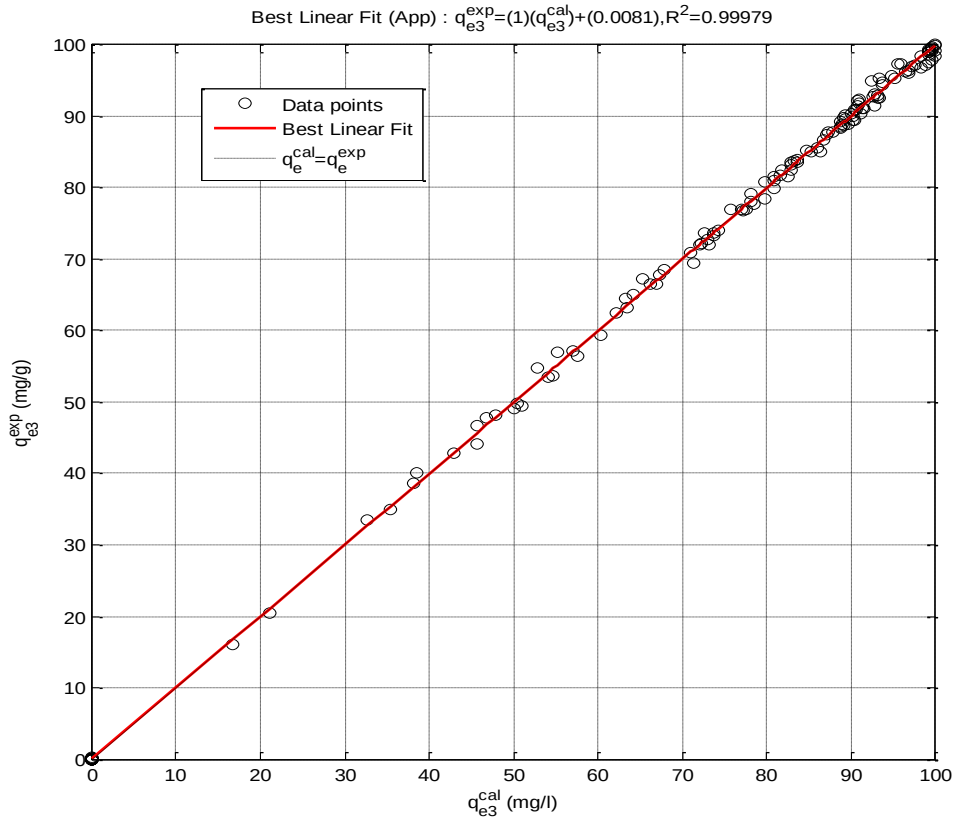


Figure A4.3 Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et expérimentale (q_{e3}^{exp}) pour la phase d'apprentissage.

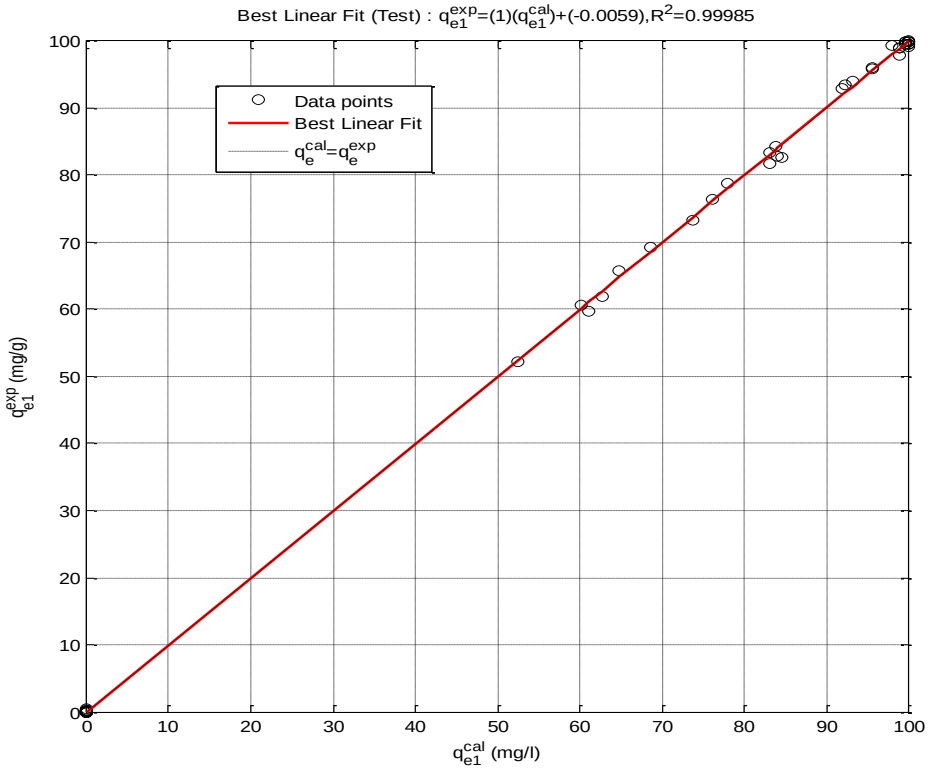


Figure A4.4 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et expérimentale (q_{e1}^{exp}) pour la phase du test.

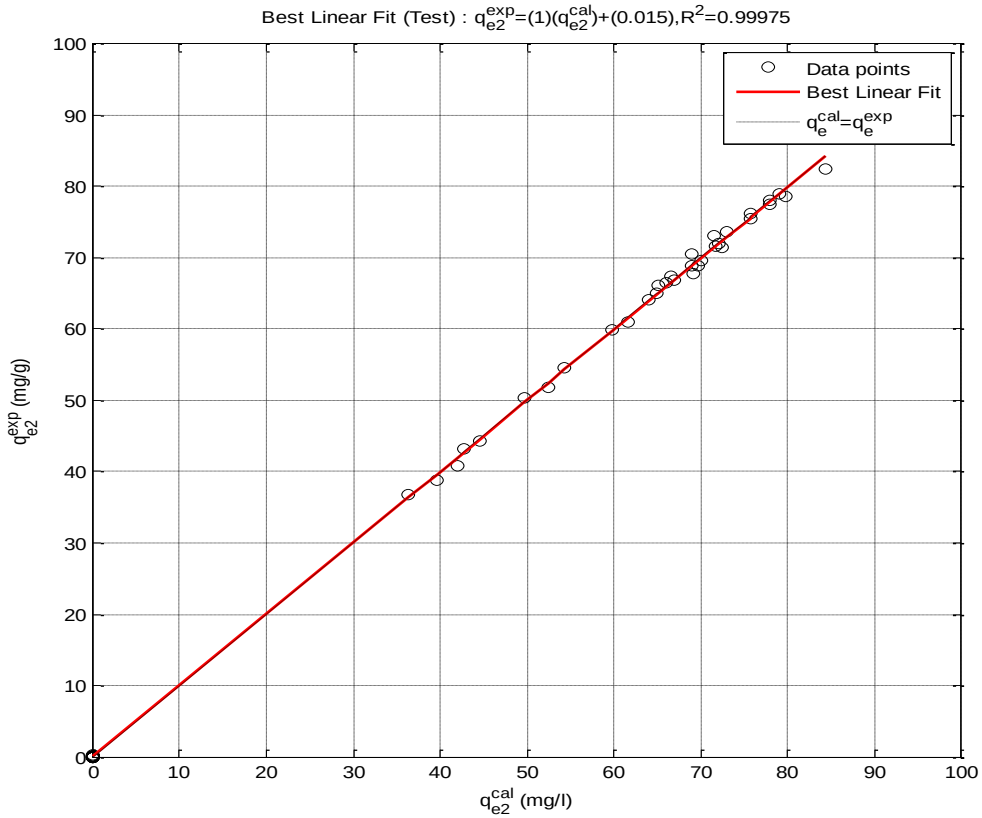


Figure A4.5 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et expérimentale (q_{e2}^{exp}) pour la phase du test.

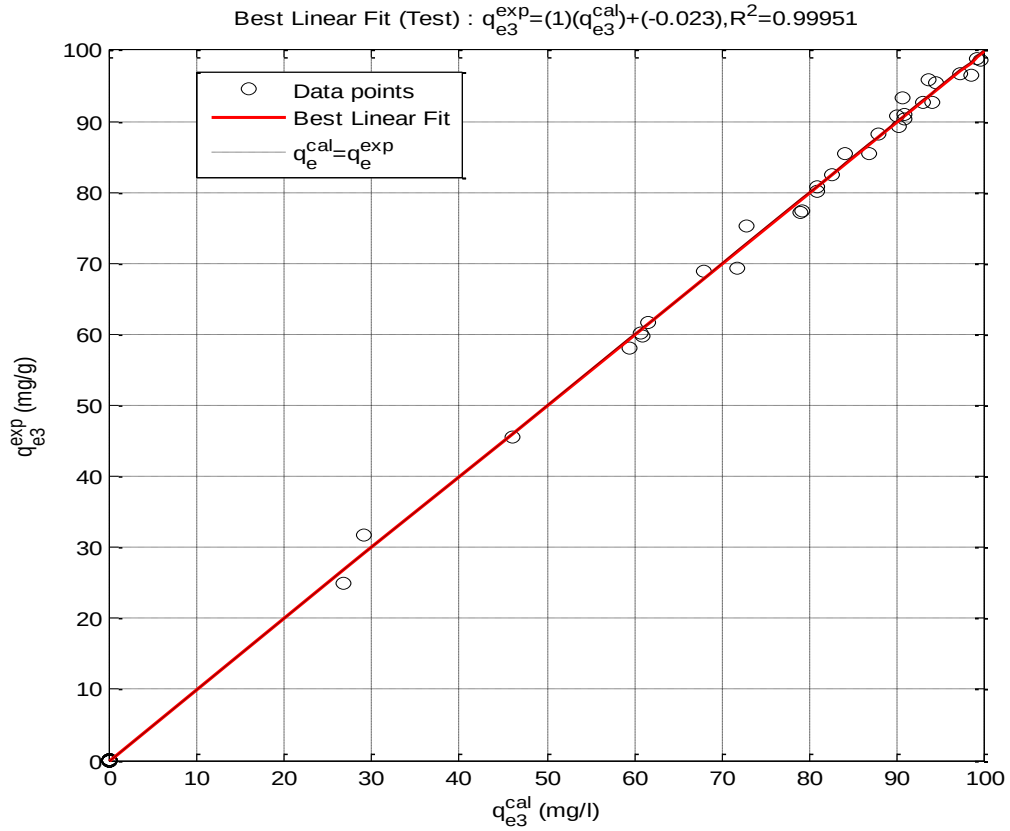


Figure A4.6 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et expérimentale (q_{e3}^{exp}) pour la phase du test.

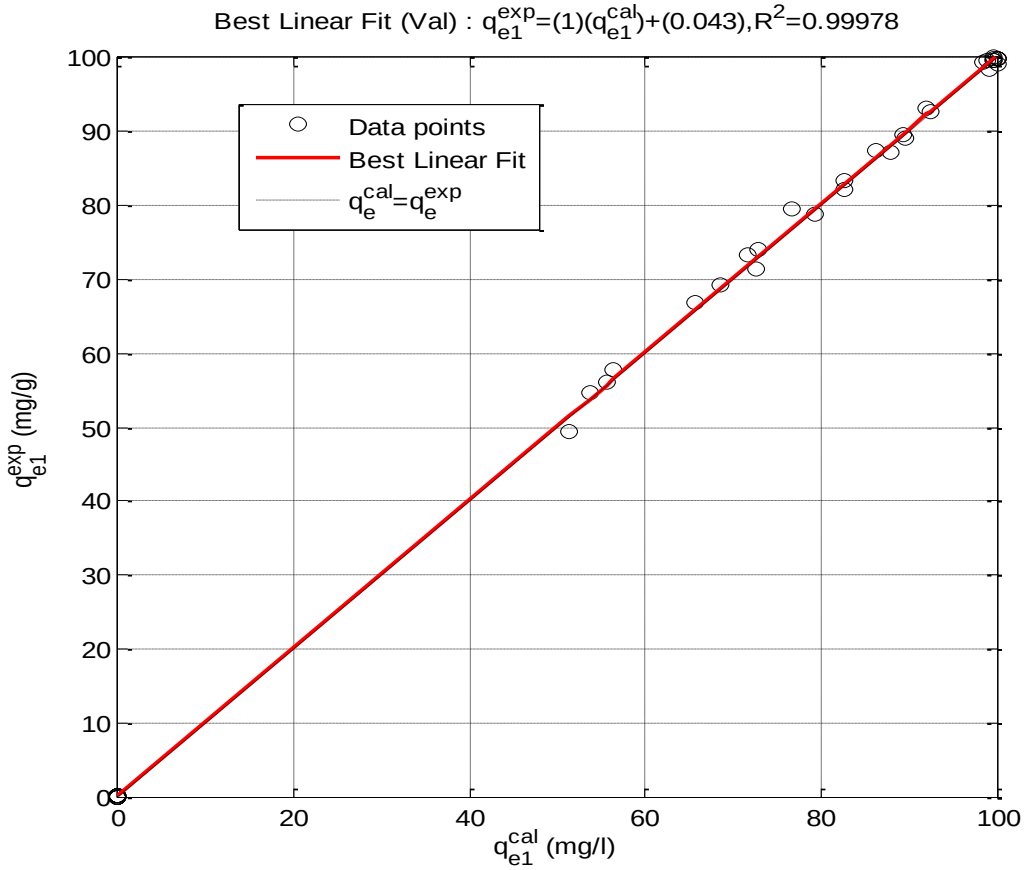


Figure A4.7 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e1}^{cal}) et expérimentale (q_{e1}^{exp}) pour la phase de validation.

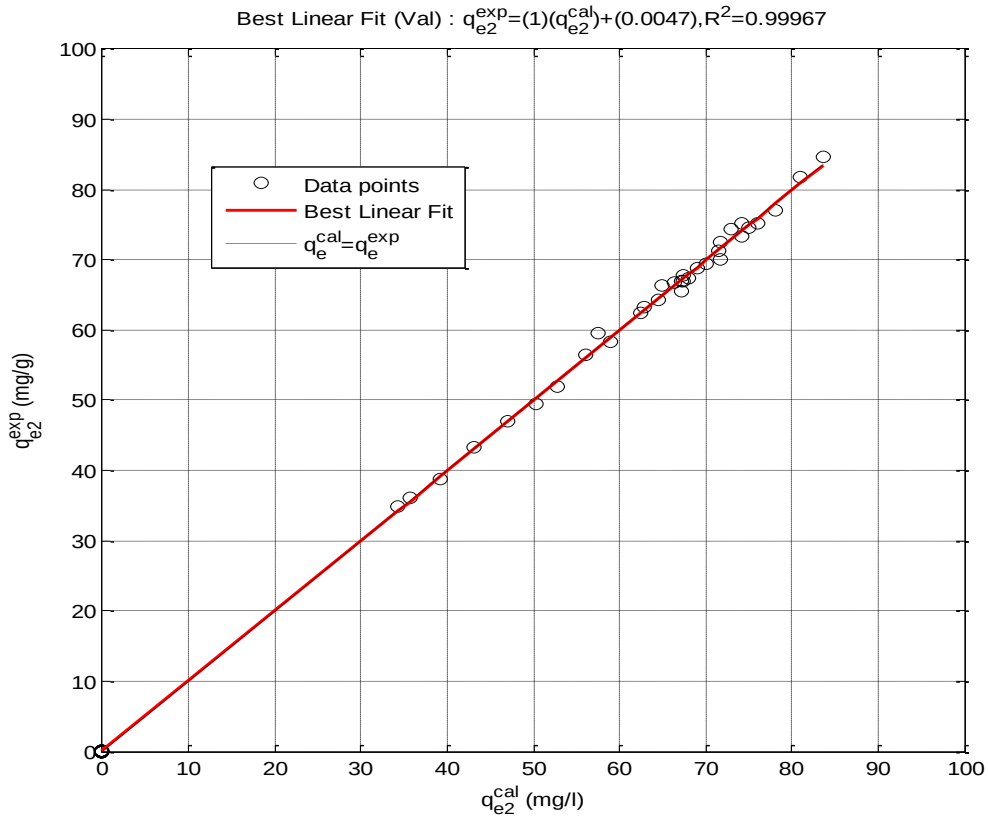


Figure A4.8 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e2}^{cal}) et expérimentale (q_{e2}^{exp}) pour la phase de validation.

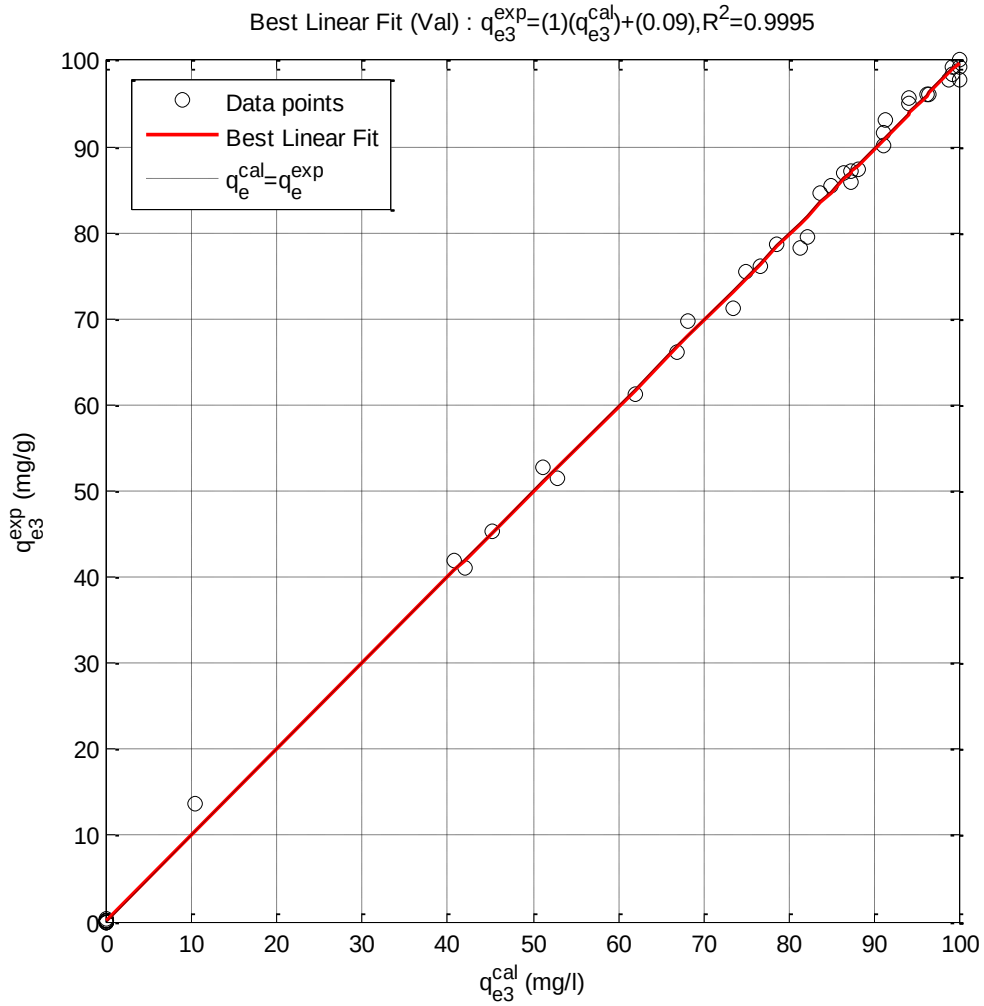


Figure A4.9 : Régression linéaire entre la quantité adsorbée calculée par le RNSO (q_{e3}^{cal}) et expérimentale (q_{e3}^{exp}) pour la phase de validation.

Référence bibliographique

Introduction

1. Mekhalef Benhafsa F. (2019) Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. Thèse de doctorat, Universite Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.

2. Kadouche S. (2013) Utilisation Des Biomateriaux Dans Le Traitement Des Eaux. Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

3. Bouazza F. (2019) Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. Thèse de doctorat, Université de Blida.

4. Nadia B. (2019) Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas - Setif1.

5. Anthony C, Catherine F, Cloirec LE. (2005) Modélisation de l'adsorption dynamique de pesticides sur filtre à charbon actif à l'aide de réseaux de neurones. Lavoisier,Paris. France.

Chapitre I

1. Nadia B. (2019) Etude de l'élimination des polluants émergents par des matériaux composites. Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas – Setif1.

2. Sihem A. (2008) Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat. Université de Constantine.

3. Péan S. (2013) Effets des polluants organiques persistants sur le comportement des poissons. Thèse de doctorat, Université de la Rochelle.

4. Gérard M. (2003) la qualité de l'eau et l'assainissement en France. l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifique.

5. Harrlekas F. (2008) Couplage des procédés membranaires aux techniques Physico-Chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'ndustrie de textile. Thèse de doctorat, Université de Nancy.

6. Abdelkader H. (2015) Synthèses d'argiles anioniques (MgFeCO3)par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles. Thèse de doctorat, Université de Mohamed Boudiaf d'Oran.

7. Bouazza F. (2019) Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. Thèse de doctorat, Université de Blida.

8. Roelds I. (2012) La couleur expliquée aux artistes, Eyrolles.

9. Bentahar Y. (2016) Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thése de doctorat, Université de Sophia Antipolis de Nice.

10. Guivarch Elodie. (2004) Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques. ,Université de Marne-la-Vallée.

11. Barka N. (2008) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr d'Agadir, Maroc.

12. Emna E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles-étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, France.

13. Guendouz S. (2014) Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thése de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba.

14. Hamouche A. (2013) Etude cinetique et thermodynamique de l'adsorption des metaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara de Boumerdes.

15. Tekaya N, Saiapina O, Ben Ouada H, et al. (2013) Ultra-sensitive conductometric detection of heavy metals based on inhibition of alkaline phosphatase activity from Arthrospira platensis. Bioelectrochemistry 90:24–29. https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2012.10.001

16. Omar K. (2018) Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration. Thése de doctorat, Université 8 Mai 1945 de Guelma.

17. Fnouille B. (1997) Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents, Lavoisier.

18. Meroufel B. (2018) Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin , racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

19. Miquel G. (2000) Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

20. Chapman D. (1996) Water quality assessments-Aguide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring- Second edition. World health organization.

21. Djilali A. (2014) Rétention de pesticides et étude physico-chimique d'adsorbants : Application à l'environnement. Thése de doctorat, Univesité d'Oran.

22. Malayri B. (1995) Décontamination des sols contenant des métaux lourds à l'aide de plantes et de microorganismes. Thèse de doctorat, Université de Nancy1, France.

23. Désirée E. (2012) Transfére de polluants organiques et inorganiques dans les hydrosystèmes en période de crue : intéractions aves les matières en suspension et la matière organique. Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.

24. Reffas A. (2010) Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylene) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat, Université Frère Mentouri de Constatine.

25. Crini G. (2007) Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique, Franche Comté.

26. De villers j et al. (2005) Qualié physico-chimique et chimique des eaus de surface : Cadre général. Institu Bruxellois pour la Gest l'environnement. De villers j, squilbin.

Chapitre II

1. Chawki D. (2014) Expérimentation, modélisation et optimisation de l'adsorption des effluents textiles. Thèse de doctorat, Université Khider Mohamed de Biskra.

2. Seghairi N, Mimeche L, Debabeche M, Hamzaoui A. (2014) Elimination Du Cuivre Présent Dans Les Eaux Usées Industrielles sur un filtre plante de Tamarix. Université de Biskra.

3. Bouzid S. (2015) Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums. Thése de doctorat, Universté Mohamed Boudiaf d'Oran.

4. Meroufel B. (2018) Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin , racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Lorraine.

5. Nariman N. (2018) Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thése de doctorat, Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbés.

6. Gaboriaud R. (1998) Thermodynamique: éléments fondamentaux de l'énergétique et de

la cinétique chimique, Ellipes.

7. Kouloughli S. (2007) Etude experimentale des melanges sable bentonite - Leurs Performances comme Barrière et de Confinement dans les CET. Thèse de doctorat, université Mentouri Constantine.

8. Rchid M. (2004) Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono- et multiparois Soutenue. Thése de doctorat, Université de Nancy-I. France.

9. Bounimba N. (2014) Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique deTiO2. Thése de doctorat, Université de Constantine 1.

10. MckayY.S. Ho G. (1998) Pseudo-second order model for sorption processes Y.S. Université de Hong Kong.China.

11. Weber, W.J. and Morris J. (1963) Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. Journal of the Sanitary Engineering Division.

12. Errais E. (2011) Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thése de doctorat, Université de Strasbourg.France.

13. Creanga C M. (2007) procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thése de doctorat, Université de Toulouse.France.

14. Ubago-Pérez R, Carrasco-Marín F, Fairén-Jiménez D, Moreno-Castilla C. (2006) Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. Microporous Mesoporous Mater 92:64–70. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.01.002

15. Abdelbaki R. (2010) Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthyleéne) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thése de doctorat,Université Frére Mentouri de Constantine.

16. Edeline F. (1992) L'épuration physico-chimique des eaux, Cebedoc.

17. Limousin G, Gaudet JP, Charlet L, et al. (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Appl Geochemistry 22:249–275. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010

18. Ayevide F K. (2019) Séparation et purification des gaz par adsorption : Etudes

éxpérimentales et théoriques. Thése de doctorat, Université du Québec à Trois-Riviéres.

19. Lingmuir I. (1918) The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. 60:Journal of the American Chemical Society.

20. Sihem A. (2008) Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous produits de céréales. Thèse de doctorat. Université de Constantine.

21. Chouchane T. (2009) Synthèse , caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thése de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba.

22. Mardini F. (2008) Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thése de doctorat, Université de poitiér. France.

23. Duong D. (1998) Adsorption analysis : Equilibria and kinetics. Imperial college press.

24. Douglas LeVan, Ph.DGiorgio Carta, Ph.DCarmen M. Yon MS. (2008) Adsorption and ion exchange. 45:International Adsorption Society.

25. Guendouz S. (2014) Biosorption des colorants textiles, Ecarlate Solophényl BNLE et Vert Cibacron par la biomasse sèche de lentilles d'eau. Thése de doctorat, Université Badji Mokhtar d'Annaba.

26. Karger, Ruthven M. (1992) Diffusion in Zeolites and other microporous solids. John Wiley Sons .New York, USA.

Chapitre III

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

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

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

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

5. Godaux E. (1990) Cent milliards de neurones, Belin 1ère édition.

6. Davalo E. (1993) Des réseaux de neurones, 2ème édition

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

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

9. Noura H. (2017) Vers une évaluation intélligente de la vulnérabilité des constructions. Thése de doctorat, Universté de Blida1.

10. Mohamed B. (2018) Application des réseaux de neurones artificiels pour la classification automatique des tissus mammaires. Thése de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

11. Rahmoune M. (2017) Diagnostic des défaillances d'une turbine à gaz à base des réseau de neurones artificiels pour l'amélioration de leur système de détection des vibrations. Thése de doctorat, Université Ziane Achour de Djelfa.

12. Haji O. (2003) Contribution au développement de méthodes d'optimisation stochastiques. Application à la conception des dispositifs électrotechniques. Thése de doctorat, Université de Lille. France.

13. Sioud A. (2011) Approches hybrides pour la resolution d'un problème d'ordonnancement industriel. Thése de doctorat, Université du Québec.

14. Maamar D beida. (2017) Application de l'algorithme génétique et les éléments finis à l'étude du comportement à l'endommagement des composites soumis à l'impact. Thése de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

15. Faye P A. (2004) Couplage algorithme génétique - code éléments finis pour le dimensionnement de structures en matériaux composites. Thése de doctorat, Université Clermont-Ferrand 2. France.

16. Voisin S. (2004) Application des algorithme génétiques à l'éstimation de mouvement a par modélisation markovienne. Laboratoire électronique Informatique et image UMR. CNRS 5158

17. Choulak S-E. (2004) Modélisation et commande d'un procédé d'extrusion réactive. Universite Claude Bernard-Lyon 1,France.

Chapitre IV

1. Aarfane A, Salhi A, El Krati M, et al. (2014) Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de Méthyléne en milieu aqueux sur les cendres volantes et les machefers. Laboratoire de l'eau et de l'environnement, Faculté des sciences d'Eljadida. Maroc. elkratil@yahoo.fr

2. Mekhalef Benhafsa F. (2019) Fixation de certaines molécules organiques polluantes des eaux (colorant Victoria Bleu Basique) par divers adsorbants. Thèse de doctorat, Universite Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes.

3. Hadjira M. (2020) Contribution à la modélisation de l'effet du Photo-Thermo Vieillissement sur les propriétés des matériaux. Thése de doctorat, Université Yahia Farés de Médea.

4. Mahmoodi NM, Abdi J, Najafi F. (2013) Gemini polymeric nanoarchitecture as a novel adsorbent: Synthesis and dye removal from multicomponent system. J Colloid Interface Sci. https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.014

5. Désirée E. (2015) Transfért de polluants organiques et inorganiques dans les hydrosystème en période de crue : Intéraction avec les matiéres en suspension et la matiére organique. Thése de doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse.France.

6. Lin X, Wu J, Jin X, et al. (2012) Selective separation of biobutanol from acetone-butanol-ethanol fermentation broth by means of sorption methodology based on a novel macroporous resin. Biotechnol Prog 28:962–972. https://doi.org/10.1002/btpr.1553

7. Raganati F, Procentese A, Olivieri G, et al. (2018) Bio-butanol separation by adsorption on various materials: Assessment of isotherms and effects of other ABE-fermentation compounds. Sep Purif Technol 191:328–339. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.09.059

8. Haji O. (2003) Contribution au développement de méthodes d'optimisation stochastiques. Application à la conception des dispositifs électrotechniques. Thése de doctorat, Université de Lille. France.

9. Creanga C M. (2007) procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thése de doctorat, Université de Toulouse.France.

10. Anna B, Kleopas M, Constantine S, et al. (2015) Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. Environ Earth Sci.

https://doi.10.1007/s12665-014-3798-0