REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

Faculté de **T**echnologie

Mémoire de fin d'études de Master

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Etude de modélisation d'élimination du phénol A partir d'une phase aqueuse

---

Présenté par :

OuldRouisWafaa

Tefiani Noura

Proposé et Dirigé par :

Dr Sediri Meriem

Promotion2023

Remerciements

En premier lieu, Nous remercions ALLAH le Tout Puissant pour la volonté, la force, la patience et le courage qu'il nous a donné pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à notre directeur de mémoire : Dr Sediri Meriem pour nous avoir guidé et encadré pour réaliser ce projet ,ainsi que pour sa grande patience ,sa gentillesse et ses conseils et ses instructions considérables durant toute la période de notre travail.

Nous adressons tous nos remerciements à tous les professeurs et les doctorants du département de génie des procédés de la faculté de technologie de l'université Yahia Farés de Médéa qui nous étudié et nous guidé durant nos années d'étude .Ainsi que Dr. Ibrir Abdellah pour son aide .

Un spécial remerciement vont à nos chers parents pour leur soutien et leur patience envers nous.

Nous tenons également à présenter notre profonde gratitude aux membres de juré , Dr : YOUS Radia et Mr : LETTREUCH Hichem d'avoir accepté de juger ce travail.

Nos sincère remerciements vont à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin .

Nous remercions tous nos collègues du master sans exceptions et nos amies .



Dédicace



Je dédie ce modeste travail avec amour à :

Ma chère mère ***Rachida Aliturki*** *qui m'a accompagné tout au long de ma vie et mes années d'étude pour son amour , ses innombrables sacrifices , son encouragements ,ses bons et précieux conseils et pour tous les efforts qu'elle a fait pour moi et pour mes études .*

Mon cher père ***Mounir*** *pour son soutien moral et ses précieux conseils ainsi que pour son encouragement et tous ce qu'il a fait pour moi .*

Mon cherpremier frère ***Oussama*** *aussi mon petit frère* ***Abdelkrim.***

Mes chers grands-parents : ***Fatiha*** *et* ***Mohamed*** *(رحمهم الله).*

Mes chers oncles : ***Mustapha*** *et* ***Rachid.***

Mes chères tantes : ***Fouzia, Meriem , Khadîdja*** *et* ***Naima.***

Mes chers cousins et mes chères cousines .

Toute la famille « ***Aliturki »*** *.*

Ma chère et préféré amie ***Lamia*** *et tous mes collègues de la promotion 2023*

Tous ceux qui me connaissent

Mon binôme ***Noura*** *et toute sa famille «* ***Tefiani*** *»*

OuldRouisWafaa *.*





Dédicace



Je dédie ce modeste travail :

À Mes chers parents, pour leur sacrifice ,leur tendresse, leur amour, leur soutien, et leur prières tout au long de mesétudes.

À masœur et mes frères.

À ma chère amie ***Sara*** *dont le soutien morale et les conseils étaient d'une aide précieuse.*

À mes chères amies avec lesquelles j'ai partagé des moments inoubliables: ***Asma ,Imen ,Zineb, Nachwa*** *et* ***Chayma.***

À mon Binôme et mon amie ***Wafaa*** *pour sa collaboration, sa patience et sa contribution.*

À toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Tefiani Noura .



دراسة نمذجة لإزالة الفينول من الطور المائي

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير شبكة عصبية اصطناعيةRNA لوصف الامتزاز الديناميكي للفينول من محلول مائي بواسطة. راتينجNDA-100 كممتز تحت ظروف مختلفة .تعتمد هذه النمذجة على تطوير برنامجMATLAB .تم استخدام ثلاث خلايا عصبية في طبقة الإدخال، ستة في الطبقة المخفية وواحدة فقط في طبقة الإخراج. تم استخدام خوارزمية LevenbergMarquardtلتعلم الانتشار العكسي. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها من نهج نمذجة RNA أفضل اتفاق بين نقاط البيانات التجريبية والمتوقعة مع معامل الارتباط R=0.99827 ومتوسط الخطأ التربيعي 025. 0=EQM. الإضافة إلى ذلك، أظهرت المقارنة بين نموذج RNA المحسن والنماذج الرياضية(نموذج Wang و Bohart-Adams) من حيث نتائج المحاكاة أن نموذج الشبكة العصبية أعطى نتائج أكثر دقة ، مما يؤكد متانة نموذج RNA.

<u>الكلمات المفتاحية:</u>الامتزاز ، الامتزاز الديناميكي ، الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA)، النمذجة ، الفينول.

Etude de modélisation d'élimination du phénol à partir d'une phase aqueuse

Résumé

L'objectif de ce travail, vise à développer un réseau neuronal artificiel (RNA) pour décrire l'adsorption dynamique du phénol à partir d'une solution aqueuse par la résine NDA-100 comme adsorbant dans différentes conditions .Cette modélisation est basée sur le développement du programme MATLAB .Trois neurones ont été utilisée dans la couched'entrée, six dans la couche cache et un seul dans la couche de sortie. L'algorithme d'apprentissage rétro-propagation de Levenberg Marquardt a été utilisé. Les résultatsobtenus à partir de l'approche de modélisationRNAmontrent lemeilleure accord entre les points de donnéesexpérimentaux et prédits avec un coefficient de corrélation R = 0,99827 et une erreur quadratique moyenne EQM = 0,025.De plus, la comparaison entre le modèleoptimiséRNA et les modèlesmathématiques (modèle de Wang et Bohart-Adams) en termes de résultats de simulationamontréque le modèle de réseau neuronal donnait des résultats plus précisece qui confirme la robustesse du modèleRNA.

Mots clés: Adsorption, adsorption dynamique, réseau de neurone artificiel(RNA), modélisation , phénol.

Modeling study of the elimination of phenolfrom an aqueous phase

Abstract

The objective of this work is to develop an artificial neural network (ANN) to describe the dynamic adsorption of phenol from an aqueous solution by the NDA-100 resin as an adsorbent under different conditions .This modeling is based on the development of the MATLAB program. Three neurons were used in the input layer, six in the hiddenlayer and only one in the output layer .The Levenberg-Marquardt back-propagation learning algorithm was used. The resultsobtainedfrom the ANN modelingapproach show the best agreement between the experimental and predicted data points with a correlation coefficient R= 0.99827 and a rootmean square error EQM= 0.025. In addition, the comparisonbetween the optimized ANN model and the mathematical models (Wang and Bohart-Adams model) in terms of simulation resultsshowedthat the neural network model gave more accurateresults, whichconfirms the robustness of the ANN model.

Keywords : Adsorption ,dynamic adsorption , artificial neural network(ANN) , modeling ,phenol .

Table des matières

Remerciements --

Dédicaces --

Résumé --

Table des matières --

Liste des abréviations --

Liste de figures --

Liste de tableaux --

INTRODUCTION GENERALE 2

Chapitre I :GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I .1. Introduction 5

I.2.Aperçu historique 5

I. 3.Définition de l'adsorption 7

I.4.Types d'adsorption 7

I.4.1.Adsorption physique (ou physisorption) 7

I.4.2.L'adsorption chimique (ou chimisorption) 8

I.5.Mécanismes d'adsorption 9

I.6.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption 10

I.6.1.Structure des adsorbants 10

I.6.2.Influence de l'adsorbat 11

I.6.3.Influence du Ph 11

I.6.4.Influence de la température 11

I.6.5.La concentration du polluant 11

I.6.6.Matériaux adsorbants 11

I.7.Différents types d'adsorbants 12

TABLE DES MATIERES

I.7.1.Charbons actifs **12**

I.7.2.Les argiles activées **12**

I.7.3.Zéolithes **12**

I.7.4.Les gels de silice **13**

I.7.5.Les alumines activées **13**

I .7.6.Silices fonctionnalisées avec des groupes amines **13**

I .8.Isothermes d'adsorption **13**

I.8.1.Modèle de Freundlich **14**

I.8.2.Modèle de Langmuir **14**

I.9.Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne) **15**

I .9.1.Calcul mathématique **16**

I.9.2.Ecoulement dans un lit fixe **17**

I.10.Capacité fractionnaire **18**

I.11.Hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) **19**

I.12.Vitesse de déplacement de la ZTM **20**

I.13.Volume totale traité **20**

TABLE DES MATIERES

I.14.Quantité totale retenue **21**

I.15.Les modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique **21**

I.15.1.Modèle de Clark **21**

I.15.2.Modèle de Thomas **21**

I.15.3.Modèle de Bohart- Adams **22**

I.15.4.Modèle de Wang **23**

I.16.Conclusion **23**

Chapitre II :MODELISATION PAR RESEAU DE NEURONE ARTIFICIEL

II.1. Introduction **25**

II.2. Les réseaux de neurones artificiels **25**

II.2.1. Historique sur les réseaux de neurones : **25**

II.2.2. Définition **27**

II.2.3.Principe de réseau de neurone **28**

II.2.4.Neurone biologique et neurone artificiel **30**

II.2.5. Fonctions d'activation(de transfert) **32**

II .2.6.Connexion entre les neurones **34**

II.2.7. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward) **34**

TABLE DES MATIERES

II.2.8.Architecture des réseaux de neurones **36**

II.2.8.1.Les réseaux non bouclés : **36**

II.2.8.2.Les réseaux bouclés **37**

II.2.9.Types d'apprentissage des réseaux de neurones **37**

II.2.9.1.L'apprentissage non supervisé **38**

II.2.9.2.Apprentissage supervisé **38**

II.2.9.3.Apprentissage forcé ou imposé **39**

II.2.10.Sélection de la structure du réseau **39**

II.3.Conclusion **40**

Chapitre III : MATERIELS ET METHODES

III.1 .Introduction **42**

III.2. Modélisation de l'adsorption dynamique en utilisant les réseaux de neurones artificiels **42**

III.3. Procédure de développement du RNA **43**

III.4. Modélisation neuronale d'un système simple organique d'adsorbat adsorbant **44**

III.4.1. Collecte de la base des données **45**

TABLE DES MATIERES

III.4.2. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA. **46**

III.4.3. Préparation et division des données **46**

III.4.4. Normalisation partielle des données **46**

III.4.5. Apprentissage et structure du réseau adopté **47**

III.5.Modélisation utilisant les modèles mathématiques **48**

III.5.1.Modèle de Bohart- Adams **48**

III.5.2.Modèle de Wang **48**

II.6. conclusion **49**

Chapitre IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 .Introduction **51**

IV.2.Résultats et discussions **51**

IV.2.1.RNA développé **51**

IV.2.2.Interprétation des résultats **52**

IV.2.3. Représentation des courbes de perçages **53**

IV.2.4. Détermination des équations du RNA optimisé **54**

IV.2.5.Comparaison avec les modèles mathématiques **55**

IV.3. Conclusion **56**

CONCLUSION GENERALE **58**

Références bibliographique **60**

Nomenclature :

ANN: Réseau de Neurone Artificiel (Artificial Neural Network)

AG: Algorithme Génétique

EQM: Erreur Quadratique Moyenne

R, R^2: Coefficients de corrélations

REQM: Racine Carrée de l'Erreur Quadratique Moyenne

RNA: Réseau de Neurone Artificiel

$\mathbf{W_{0(l,S)}}$: Matrice des poids entre la couche cachée la couche de sortie

$\mathbf{W_{i(S,k)}}$: Matrice des poids entre la couche cachée et la couche d'entrée

ZTM: Zone de Transfert de Matière

ΔH: Enthalpie (kJ / mol)

ΔG: Enthalpie libre (J/mol)

ΔS: Entropie (J/mol.K)

Liste des tableaux :

N°	TABLEAUX	PAGE
	Chapitre I	
1.	Chronologie du premier âge expérimental de la science de l'adsorption	**6**
2.	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	**8**
3.	Modèle Isothermes	**15**
4.	Trois approches de calcule mathématique	**17**
	Chapitre II	
1.	comparaison entre neurone biologique et artificiel	**32**
2.	fonctions de transfert usuelles	**33**
	Chapitre III	
1.	Propriétés de la résine NDA-100	**45**
2.	Caractéristiques du phénol	**45**
3.	Paramètres d'entrées retirés utilisés dans ce travail	**46**
	Chapitre IV	
1.	Structure du réseau de neurone optimale	**52**
2.	Évaluation de la fonctiond'erreur pour la comparaison des modèlesBohart Adams, Wang et RNA	**55**

Liste des figures:

N°	FIGURE	PAGE
	CHAPITRE I	
1.	TSVET, Mikhaïl Semionovitch	**6**
2.	Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux	**10**
3.	Courbe de percée pour un lit fixe	**16**
4.	Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant	**18**
	CHAPITRE II	
1.	Neurone Artificiel	**29**
2.	Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel	**29**
3.	Neurone biologique	**30**
4.	Neurone artificiel	**31**
5.	connexion entre deux neurones.	**34**
6.	Réseaux multicouches(PMC)	**35**
7.	Topologie d'un réseau de neurone de type feedforward	**35**
8.	Réseaux de neurones les plus utilisés	**36**
9.	Structure d'un réseau de neurones non bouclé	**37**
10.	Un réseau de neurone bouclé à deux entrées contenant une boucleentre les neurones (1) et (2)	**37**
11.	Apprentissage non supervisé	**38**
12.	Apprentissage supervisé	**39**
	CHAPITRE III	
1.	Procédure de développement d'un RNA.	**44**
2.	Architecture du réseau de neurone développé	**47**
	CHAPITRE IV :	
1.	le nombre de neurone de couche cachée	**51**
2.	Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données	**52**
3.	Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales	**53**

pour toute la base des données et les 3 phases (apprentissage , test et validation)

4. Courbes de percées de phénol sur une résine NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l, H= 5.71 cm, m=9,3 g). **54**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la pollution de l'environnement est devenue de plus en plus importante pour ne pas dire incontrôlable. Les rejets de polluants restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde, ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme[1].

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, dérives phénoliques, colorants,métaux lourds, détergents…) ou agricole (pesticides, engrain…) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heureactuelle un intérêtparticulier à l'échelle international.

Les polluants organiques(phénol)dans les sols et les provisions de l'eau potable sontdevenus un problèmemajeur de l'environnement[2].

Le traitement par la technique d'adsorptionest plus utilisé pour son efficacitédansl'abattement des micropolluantsorganiques, en mettant en jeu des interactions solide–liquide[2].

L'élimination de ces polluants est toujours possible étant donné la disponibilité de nombreux procédés de traitement[3] .La plus utilisée est celle de l'adsorption[4] .

Pour son efficacité, la facilité de samise en œuvre et son coûtd'investissement accessible. Cette méthodenécessite le choix d'un adsorbant qui présente de bonnescaractéristiques (surface spécifiqueélevée, disponibilité, prix de revient bas…)[5].

L'adsorption séquentielle en mode statique et dynamique des systèmes adsorbant(s)/ adsorbat(s) est très complexe et a engendré un grand intérêt dans de nombreux secteurs industriels. Le processus séquentiel à une particularité : les espèces chimiques s'adsorbent en même temps avec un degré de compétition différent, dépendant de plusieurs paramètres thermo physicochimiques et morphologiques. Il est à l'origine d'une multitude d'applications particulièrement dans le domaine agro-alimentaire, pharmaceutique ou encore dans celui de la chimie et la pétrochimique[6].

INTRODUCTION GENERALE

Ces dernières années, l'adsorption étant un phénomène de surface a étélargementétudiée par les chercheursscientifiquescomme un moyenefficace pour le traitement des déchets industriels, elle est classée en deux types :statique et dynamique[7].

L'adsorption dynamique ou en lit fixe estl'une des techniques les plus répandues à l'échelleindustriel pour la séparation et la purification des effluents en raison de son faible coût, sa haute efficacité et safacilité de fonctionnement. Cette technique se produit habituellement dans un système ouvert, où la solution de l'adsorbatpasse à travers unecolonnecontenant un adsorbant[8].

La modélisation de l'adsorption dynamique utilisant les réseaux de neuronesartificiels (RNA) commeuneapprocheintelligente pour la simulation et la prédiction de performance des systèmesestprogressivement de plus en plus populaires au cours des dernièresannées. Cesréseauxsont plus fiables par rapport aux modèlesmathématiquesclassiques à cause de leurparallélismeélevé, robustesse et leurcapacité de traiter les relations complexes entre les paramètresd'entrés et les paramètres de sorties d'un procès sans connaissance exhaustive du système[4].

Cettemémoirecomportequatre(04) chapitreprincipaux:

- **Le premier chapitre**: comprend des notions de bases sur le phénomène d'adsorption statique et dynamique.
- **Le deuxième chapitre** : nous avons abordé les notions de bases sur les réseaux de neurones artificiels (RNA).
- **Le troisième chapitre**:est consacré à présenter le matériel et les méthodes utilisées pour développer un réseau de neurone artificiel. La comparaison entre le modèle neuronal optimal obtenu pour le système et les modèles mathématiques classiques est effectuée.
- **Le quatrième chapitre**: ce chapitre concerne à présenter les différents résultats obtenus avec leurs interprétations, afin de déterminer le modèle approprié et capable de décrire de façon précise le phénomène d'adsorption dynamique.

Enfin , On termine notre travail avec une conclusion et des perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

CHAPITRE I
GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION

I.1.Introduction

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

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

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20ème siècle pour désigner Une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène D'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [9].

I.2.Aperçu historique

L'histoire de la science de l'adsorption et de la technologie de synthèse des adsorbants ainsi que les besoins industriels qui ont servi de motivation sont particulièrement pertinents en ce qui concerne la pratique actuelle. En effet, de nombreux procédés actuellement utilisés, et peut-être de nombreux développements dans l'avenir, trouvent leur origine dans des découvertes antérieures.

Même si certains phénomènes associés à l'adsorption étaient connus dans l'Antiquité, les premières observations ont été réalisées par Scheele et Fontana en 1773/1777 qui a présenté quelques expériences sur l'absorption des gaz par le charbon et les argiles[10].

L'application moderne de l'adsorption est liée à l'observation de ***Lowitz***en1814 et qui a utilisé du charbon de bois pour décolorer des solutions d'acide tartrique en raison de l'absorption d'impuretés organiques[11].

Il était convaincu que tous les types de gaz sont absorbés par des substances poreuses (mousse de mer, liège, charbon de bois, amiante). Et que ce processus s'accompagne d'un dégagement de chaleur.

L'application pratique des processus d'adsorption repose principalement sur l'absorption sélective de composants individuels de leurs mélanges par d'autres substances. L'adsorption sélective a été découverte par Tswett en 1903[11].Il a utilisé ce phénomène pour séparer la chlorophylle et d'autres polluants organiques à l'aide de silice.

La technique proposée par Tswett a été appelée "chromatographie d'adsorption solide-liquide sur colonne". Cette découverte n'a pas seulement marqué le début d'une nouvelle technique analytique, mais aussi l'origine d'un nouveau domaine.



Figure I.1. TSVET, Mikhaïl Semionovitch [12].

Le tableau suivant indique des autres repères importants de la théorie et de la pratique de l'adsorption :

Tableau I.1 : Chronologie du premier âge expérimental de la science de l'adsorption[11].

Date	**Explorateur**	**Intérêt**
1915	Zelinsky	Professeur à l'université de Moscou, il a été le premier à suggérer et à appliquer l'utilisation de charbons actifs comme moyen d'adsorption dans les masques à gaz.
1941	Martin et Synge	Introduit dans la pratique du laboratoire la chromatographie de partage solide-liquide, à la fois sous forme de colonne et de plan

1946	DubininRadushkevich	Proposition de la théorie du remplissage volumique des micropores TVFM Cette approche est basée sur la théorie du potentiel d'adsorption introduite par Eucken et Polanyi
1956	Barrer et Breck	Il a découvert la méthode de synthèse des zéolithes. Cette année-là, la société nord-américaine Linde a commencé à produire des zéolithes synthétiques à l'échelle commerciale

I.3.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[13]. 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[14].Les facteurs responsables sur l'adsorption d'une molécule à la surface d'un Solide sont les d'interactions de type Van der Waals[7].

I.4.Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu :

I.4.1.Adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entreles. 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 [3].

La physisorption sur une surface peut être utilisée comme une méthode pour sonder les interactions moléculaires qui se produisent à la surface d'un solide. Puisque la nature de

l'espèce adsorbant peut-être connue, cela fournit une technique pour étudier les propriétés du solide[15].

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé;
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité ;
- Les valeurs d'enthalpie d'adsorption se situent souvent autour de 10 kJ/mol.[16]

I.4.2.L'adsorption chimique (ou chimisorption)

Le processus résulte d'une réaction chimique avec formation des liens chimiques entre les Molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. En donnant naissance à des forces de Liaisons très importantes (c'est pourquoi le phénomène est appelé chimisorption). Ces Forces de liaisons très importantes ont des énergies assez grandes de l'ordre de 50 à 400 kJ/mole. C'est un phénomène irréversible [17]

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide ;
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats[16].

La différenciation entre les deux types d'adsorption est possible en utilisant plusieurs critères résumés dans le tableau I.2 :

Tableau I.2 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [18].

Comparaison	Chimisorption	Physisorption
Naturedes interactions	Liaisons fortes (grande affinité adsorbant / adsorbât)	Liaisons faibles (forces de Van der waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites	Possibilité de superposition

	de la surface (monocouche au maximum)	de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vu énergétique	Plus au moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non Spécifique
Chaleurd'adsorption	Ne dépasse pas 50kj / mol	De 100 à1000kj / mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y'a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

I.5.Mécanismes d'adsorption

Les particules de surface de l'adsorbant ne sont pas dans le même milieu que les particules à l'intérieur de la masse (partie interne). À l'intérieur de l'adsorbant, toutes les forces sont parfaitement équilibrées. Mais à la surface, il y a toujours des forces déséquilibrées ou résiduelles. Ces forces de l'adsorbant sont responsables de l'adsorption[19].

Il existe de nombreux mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide Parmi lesquelles on peut citer :

- ✓ L'adsorption par échange d'ions
- ✓ L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogènes
- ✓ L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique
- ✓ L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons[20].

Avant son adsorption, le soluté va passer par les étapes suivantes :

1. Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers lasurface des grains).
3. Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile[22].

Ces quatre étapes sont illustrées dans la figure I.2 :

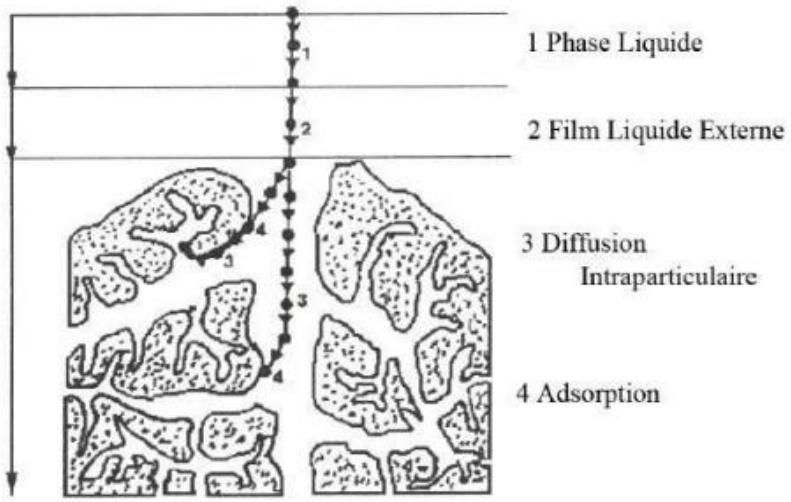


Figure I.2. Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux [21].

I.6.Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

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

I.6.1.Structure des adsorbants :

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle important pour le piégeage desdifférents composés organique et inorganique présent dans les eaux. La taille des

particules,la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'unadsorbant vis-à-vis du soluté[23].

I.6.2.Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle Primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure Moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la Structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est Difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la Solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis Des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [24].

I.6.3.Influence du pH

Le pH a parfaitement un effet non négligeable sur les caractéristiques d'adsorption, dans La plus Part des cas les meilleures résultats sont acquis aux pH les plus faibles pour les métaux Lourds, les composés organiques c'est à partir du pH 6 et plus[25]

I.6.4.Influence de la température

Température est aussi une variable majeur dans le processus d'adsorption. Si le processus est Exothermique, une augmentation de la température entraine une diminution du rendement D'adsorption. Par contre l'augmentation de la température favorise le rendement du processus Endothermique. Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, les grandeurs Thermodynamique $\Delta G°$, $\Delta H°$et $\Delta S°$ doivent être déterminées aux températures d'étude[26].

I.6.5.La concentration du polluant

L'augmentation de la concentration du polluant en solutions influe de façon directe surl'adsorption[23].

I.6.6.Matériaux adsorbants

Bien que le phénomène d'adsorption soit susceptible de se produire à la surface de tout solide inerte aux molécules adsorbées, ce phénomène n'est considérable que si le solide possède une structure poreuse bien développée et donc une grande surface

spécifique.La surface spécifique d'un adsorbant dépasse généralement 200 m^2/g et rarement 2000m^2/g[27].

I.7.Différents types d'adsorbants

A l'échelle industrielle, les adsorbants ont des surfaces spécifiques supérieures à 100 m^2 /g, et qui peuvent parfois atteindre plusieurs milliers de m^2/g.Les adsorbants les plus répandus industriellement sont : Les charbons actifs, les zéolithes, l'alumine activée ou le gel de silice. D'autres solides poreux comme les MOF's (MetalOrganicFramework), les polymères organiques poreux, les COF's (Covalent OrganicFramework) ou les silices fonctionnalisées avec des groupes amines sont en développement et font aussi l'objet de nombreuses publications scientifiques, avec un focus spécial sur la capture du CO_2[28].

I.7.1.Charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux carbonés poreux produits à partir de Matières première végétales ou minérales par activation chimique ou physique . Ils 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, margine, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation Dûment contrôlés. Les charbons actifs sont composés de micro-cristallites élémentaires de Graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Ils sont fréquemment utilisés pour La récupération des vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, la décoloration de sucres, la Purification d'eau, l'élimination d'odeur [29].

I.7.2.Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates dont la formule est similaire à celle des zéolithes, mais avec une structure cristalline dissemblable. Ces produits naturels présentent un intérêt important notamment pour réaliser le séchage[7].

I.7.3.Zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux de structure cristalline et d'origine naturelle ou synthétique. Cette structure est composée d'un assemblage de tétraèdres SiO_4et AlO_4 reliés par le partage d'atomes d'oxygène[28].

I.7.4.Les gels de silice

Les gels de silice ont obtenus à partir de $Si(OH)_4$en solution aqueuse, préparé par acidification d'un silicate de sodium[7]. Il est composé de particules sphériques d'une taille comprise entre 2 et 20 nm qui forment des agrégats pour constituer l'adsorbant avec des taillesde pore comprises entre 6 et 25 nm environ[28].

I.7.5.Les alumines activées

Les alumines activées de surface spécifique très élevée (jusqu'à plus de 300 m^2/g), sont Obtenues par déshydratation thermique du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. Les alumines Actives sont des adsorbants amorphes moyennement polaires et hydrophiles. Grace aux Groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores, l'adsorption se fait préférentiellement Par liaison hydrogéne. Les alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le Séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs [30].

I .7.6.Silices fonctionnalisées avec des groupes amines

Ces adsorbants combinent les avantages des groupes amines et des silices à haute porosité en introduisant les amines dans les pores du solide pour former le composite.Le principal avantage est le volume poreux et surface spécifique élevés, la taille de pore ajustable, la diversité de structures, la bonne stabilité mécanique et la présence de groupes hydroxyle en surface qui facilitent la fonctionnalisation[28].

I .8.Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une représentation graphique de la quantité adsorbée par unité de masse ou unité de surface en fonction de la concentration du soluté à l'équilibre[31].

Cette représentation permet de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante[23]:

$$q = (Ci - Ce)V/m \quad (I.1)$$

Avec :

q : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

Ci : Concentration initiale de soluté en (mg/l)

Ce : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l)

V : volume du soluté en litre (L)

m : masse d'adsorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles mathématiques ont été développés pour la caractérisation des interactions adsorbant-adsorbat. Parmi lesquelles on peut citer :

I.8.1.Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface[23].

La forme non linaire de ce modèle est exprimée par l'équation suivante :

$$q = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.2)$$

Avec :

q : Quantité d'adsorption en mg/g ;

K_f : Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption ;

C_e : Concentration à équilibre du soluté en mg/L ;

1/n : Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption.

Les constantes $K_f$et 1/n peuvent être déterminées à partir de la forme linéaire suivante :

$$\mathrm{Log}(q) = \log(K_f) + \frac{1}{n}\log(C_e) \quad (I.3)$$

I.8.2.Modèle de Langmuir

Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses :

- ✓ La surface de l'adsorbant est idéalement uniforme, c'est à dire que tous les sites d'adsorption ont les mêmes propriétés d'adsorption.
- ✓ Il n y'a pas d'interactions entre le soluté adsorbé et celui en solution
- ✓ L'adsorption est limitée à la monocouche.

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équationsuivante[23] :

$$q = \frac{K_L M C_e}{1+K_L C_e} \text{(I.4)}$$

Avec :

K_L : constant de Langmuir

M : quantité d'adsorption maximale du soluté sur la phase solide en (mg/g)

Les deux constantes K_L et M peuvent être calculées à partir de la forme linéaire suivante[23] :

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_L M} + \frac{C_e}{M} \text{(I.5)}$$

Le tableau I.3 contient un résumé de trois autres modèles avec leurs expressions mathématiques :

Tableau I.3. Modèle Isothermes [32].

Modèle Isothermes	Equation	Paramètres
Sips	$q_e = \frac{K_s C_e^{\beta s}}{1 - a_s C_e^{\beta s}}$	$K_{S(Lg^{-1})}$est la constante isotherme de Sips,$\beta_s$est le coefficient Isotherme de Sips et $a_s(Lg^{-1})$est la Constante du modèle isotherme deSips.
Dubinin-Radushkevick	$q_e = q_m exp^{-\beta\left[RTln\left(1+\frac{1}{C_e}\right)\right]^2}$	$\beta\left(mol^2/_{KJ^2}\right)$Est la constante Dubinin-Radushlkevich ,R est la constante des gaz et T est la température absolue.
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T}\ln(A_T C_e)$	REst la constante universelle des gaz, T est la température absolue,$b_T\left(Jg/_{molmg}\right)$ est la constanteisotherme de Temkin et $A_T\left(L/_{mlg}\right)$ est la constante de liaison àl'équilibre de l'isotherme deTemkin.

I.9.Adsorption dynamique ou adsorption en lit fixe (sur colonne)

La séparation est un processus de transformation par lequel un mélange de composésest transformé en deux ou plusieurs produits de composition différente.

L'adsorption dans un adsorbeur à lit fixe est un processus dépendant du temps et de la distance. Pendant le processus d'adsorption, chaque particule d'adsorbant dans le lit accumule des adsorbats et de la solution de percolation en tant que l'état d'équilibre est atteint. Ce processus d'équilibre se déroule successivement, étape par étape, de l'entrée de la colonne à la sortie de la colonne[26].

Les courbes de percées sont présentées en termes de concentration normalisée en fonction du temps ou de volume d'effluent (V_{eff})pour une hauteur de lit donnée.[7].La concentration standardisée est définie comme le rapport entre laconcentration de soluté dans un effluent et la concentration initiale de soluté$\left({}^{C_t}/_{C_0}\right)$.

Le temps de rupture (t_r) et le temps de saturation (t_s)correspondant à des concentrations de sortie égales à 0,02(C_0)et 0,9(C_0)respectivement et qu'ils correspondentà des concentrations de sortie égales à0,02(C_0)et 0,9(C_0)[7].

La figure I.4illustre une courbe de forage pour un lit fixe.

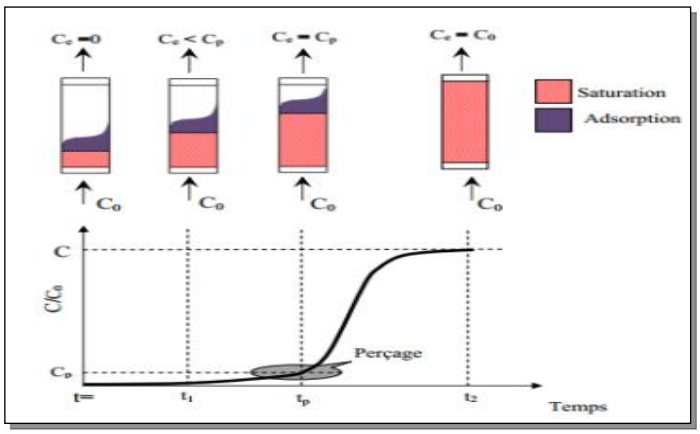


Figure I.3 : Courbe de percée pour un lit fixe[33].

C_0 : concentration initiale

C_p : concentration maximale de sortie tolérée

C_s : concentration en sortie du lit fixe .

I .9.1.Calcul mathématique

Un calcul mathématique permet d'écrire sous forme d'équations les différentes étapes qui se déroulent au cours de ce processus. Trois approches sont possibles sont montre dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.4. Trois approches de calculmathématique[7].

Méthode stochastique	**Méthode mathématique**	**Méthode expérimentale**
Le phénomène qui se passe dans la colonne d'adsorption est considéré comme aléatoire. L'évolution de la concentration dans les deux phases ne suit aucune règle définie. L'étude doit donc faire l'objet d'une analyse statistique. Les résultats sont comparés avec l'approximation fréquemment utilisée où le nombre de particules adsorbées est inférieur à celui de la solution. Il est Montréal que pour de petites valeurs de la constante d'équilibre, les valeurs exactes et approximatives coïncident pratiquement.	Cette méthode fait intervenir tous les paramètres impliqués dans le processus d'adsorption. Elle consiste en une description mathématique spatiale et temporelle de la distribution de l'adsorbant entre les deux phases. Elle est avantageuse pour deux raisons : 1) Elle permet une description complète du mécanisme d'adsorption. 2) Les relations mathématiques une fois établies, l'influence des divers paramètres peut être prédite.	On l'appelle aussi méthode de la zone de transfert de matière (ZTM), c'est cette méthode qui s'approche le plus de la réalité. Ce concept a été développé par Michaels. La méthode elle-même est très simplifiée, elle est efficace et fiable pour une utilisation pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption, il s'agit de : Un lit uniforme ; - Un débit volumique et une concentration uniforme pour la phase liquide ; - Pas de changement de phase ; - Une énergie d'adsorption négligeable ; - Absence d'interaction entre les moléculesadsorbées.

I.9.2.Ecoulement dans un lit fixe

Dans le lit d'adsorbant, on peut trouver différentes phases avec des longueurs caractéristiques différentes. Il y a deux types de colonnes[7] :

des colonnesremplies par des grains mono dispersés présentant qu'une seule structure poreuse, et descolonnes remplies par des grains bi dispersés présentant deux structures poreuses.

Dans une particule mono-dispersée(figure I.7), il y a trois phases :

la phaseextra granulaire, la phase gazeuse intra-granulaireet la phase adsorbée[31].

A ces 3 phasescorrespondent à deux coordonnées spatiales :celle associée au lit$[z]$et celle associée augrain$[r_p]$.

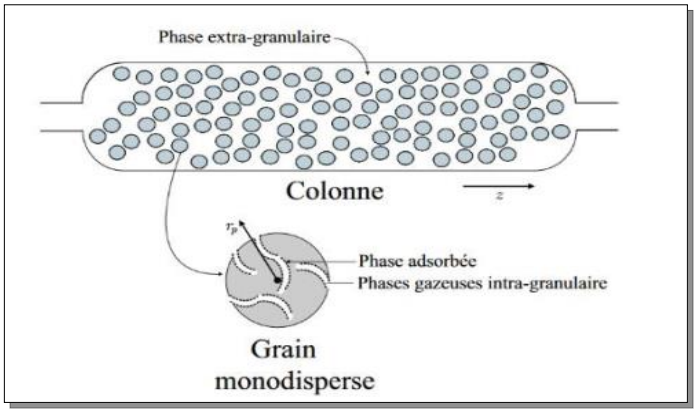


Figure I .4 : Différentes phases existant dans un lit d'adsorbant : [31]

I.10.Capacité fractionnaire (F)

Il permet de déterminer l'efficacité d'élimination de l'adsorbant. Noté $[F]$il est défini comme la quantité qui intervient réellement dans le phénomène d'adsorption par rapport à la quantité totale d'adsorbant. Elle est calculée graphiquement par le rapport [7]:

$$F = \frac{A_Z}{A_{max}} = \frac{\int_{V_{BP}}^{V_E}(C_0 - C_t)dv}{C_0(V_E - V_{BP})} \text{(I.6)}$$

Où A_{max}: représente la quantité maximale d'adsorbat qui peut être éliminée par le filtre à l'intérieur de la zone de transfert de la matière.

A_Z: est la quantité réellement éliminée à l'intérieur de la zone de transfert dematière.

V_E:correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est égale ou supérieure à 80% de la concentration initiale.

V_{BP}: correspond au volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à5% delà concentration initiale[7].

I.11.Hauteur de la zone de transfert de matière (Hz)

C'est dans cette partie du lit que la plupart des phénomènes se déroulent. Elledétermine la vitesse d'élimination de l'adsorbat par l'adsorbant. C'est un paramètre effectifdequantification des vitesses globales d'échange. Elle se calcule commesuit[7]:

$$H_Z = U_Z T_Z \text{(I.7)}$$

U_Z: Est la vitesse de déplacement de la ZTM.

T_Z :Temps requis par la ZTM pour s'établir au sommet de la colonne (min).

$$t_Z = t_E - t_{BP} \quad \text{(I.8)}$$

Avec : t_E : Temps de saturation (min) ;

t_{Bp} : Temps au point de percée (min).

Le temps requis par la ZTM, pour s'établir au sommet de la colonne,$t_Z$peut être déterminé expérimentalement, la seule inconnue estU_Z.

Le temps nécessaire à la ZTM pour se déplacer le long du lit d'adsorbant est calculé comme suit :

$$t_E - t_f = U \quad \text{(I.9)}$$

Avec : t_f : Temps requis pour la formation de la zone d'adsorption (min).

L'adsorption n'étant pas un phénomène instantané,$t_f$est le temps requis pour la formation de la zone d'adsorption. Comme la vitesse du mouvement de la zone du transfert de masse est constante, par conséquent :

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_Z} = U = \frac{H_b}{t_E - t_f} \text{(I.10)}$$

La seule inconnue est le temps de formation de la ZTM, cependant il peut être estimé de la manière suivante :

Si F=0, veut dire que l'adsorbant est entièrement saturé, le temps de formation (t_f)de la ZTMau-dessus du lit devrait être sensiblement égal au temps (t_Z)le temps que met cette dernière à parcourir une distance égale à sa propre profondeur.

Si F=1, alors l'adsorbant est exempt d'adsorbat, le temps de formation de ZTMdevrait être très court, à la limite égale à zéro. Ces deux conditions limites sont décritespar une relation :

$$t_f = (1 - F)t_Z = (1 - F)(t_E - t_{BP})\text{(I.11)}$$

Et

$$H_Z = \frac{H_b t_Z}{t_E - t_f} = \frac{H_b(t_E - t_{BP})}{t_{BP} + F(t_E - t_{BP})}\text{(I.12)}$$

Finalement en sachant que t = V/Q :

$$H_Z = \frac{H_b(V_E - V_{BP})}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})}\text{(I.13)}$$

D'où : V_E : Volume d'effluent traité dont la concentration est égal ou supérieure à 80% de la concentration initiale (ml)

V_{BP} :Volume d'effluent traité dont la concentration est inférieure à 5% de la concentration initiale(ml) .

I.12.Vitesse de déplacement de la ZTM

C'est une mesure de la nature d'équilibre du processus d'adsorption dans des conditions continues d'écoulement. Elle est directement liée à la hauteur de la ZTM.

Elle est calculée par la relation suivante :

$$U_Z = \frac{H_b}{t_Z} = \frac{H_b Q}{V_{BP} + F(V_E - V_{BP})}\text{(I.14)}$$

Le dimensionnement d'une colonne d'adsorption, peut se faire en calculant ces trois paramètres caractérisant la zone de transfert de matière[7].

I.13.Volume totale traité

Volume totale traitéV_{eff}correspond au volume total d'effluent traité. Il estproportionnel au débit volumique (Q) donné par la relation suivante[31] :

$$V_{eff} = Qt_{total} \text{(I.15)}$$

I.14.Quantité totale retenue

La Quantité totale retenueQt_{total}correspond à la quantité totale retenue dans la colonnepour un débit volumique (Q), une concentration de l'adsorbat initiale C_0et à l'instant$t$et une hauteur de lit donnée. Elle peut être estimée à partir de la relation suivante[7] :

$$Qt_{total} = \frac{Q}{1000}\int_{t=0}^{t=t_{total}}(C_0 - C)dt \quad \text{(I.16)}$$

I.15.Les modèles mathématiques relatives à l'adsorption dynamique

I.15.1.Modèle de Clark

Clark (1987) a défini une nouvelle simulation des courbes de percée .Ce modèle utilise le concept de transfert de masse et la relation de Freundlich pour ce qui est paramètres d'équilibre selon l'équation suivante)[34] :

$$\frac{C_e}{C_0} = \left(\frac{1}{1+Aexp^{(-rt)}}\right)^{1/n-1} \text{(I.17)}$$

Où :

1/n : paramètre de Freundlich.

A et r : paramètres d'équation du modèle de Clark.

I.15.2.Modèle de Thomas

Le modèle de Thomas est le plus employé pour décrire le comportement du processus d'adsorption dans les colonnes en lit fixe. Sa limitation principale est qu'il considère que l'adsorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais plutôt il est commandé par le transfert de masse à l'interface[34]. Théoriquement, il convient pour estimer le processus d'adsorption lorsque les résistances à la diffusion externe et interne sont extrêmement faibles[8].Ce modèle peut être décrit par l' expression suivant :

$$ln\left[\frac{C_0}{C}-1\right]=\frac{K_{Th}q_0m}{Q}-K_{Th}C_0t \quad \text{(I.18)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du polluant$(mg.l^{-1})$.

C : Concentration d'effluent au temps (t) en sortie de la colonne $(mg.l^{-1})$.

m : Masse du biosorbant ou la biomasse (g).

K_{Th} : Constante de Thomas $(l.mg^{-1}.h^{-1})$.

q_0 : Capacité d'adsorption maximale du soluté sur la biomasse$(mg.g^{-1})$.

Q : Débit d'alimentation en solution de la colonne $(l.h^{-1})$

t : Temps de percée relative à la concentration en sortie de la colonne (h).

I.15.3.Modèle de Bohart- Adams

Bohart et Adams (1920) ont créé le modèle Bohart-Adams (B-A) lorsqu'ils ont procédé à l'analyse de la courbe de transmission typique du chlore et du charbon de bois[8].Ils ont supposé que le taux d'absorption du chlore est proportionnel à la concentration du chlore existant dans le fluide en vrac et à la capacité d'adsorption résiduelle du charbon de bois.

La validité du modèle est limitée aux conditions expérimentales et couramment appliqué pour la première partie de la courbe de percée[7].

Ce modèle est donné par l'équation suivante :

$$ln\left[\frac{C}{C_0}\right]=K_{AB}C_0t-K_{AB}N_0\frac{H}{U_0} \quad \text{(I.19)}$$

N_0 Et K_{AB} déterminées à partir de la partie linéaire du tracée de $ln\left[\frac{C}{C_0}\right]$en fonction du temps.Où :

C_0, C : Concentration de l'adsorbat initiale et à la sortie respectivement (mg/l).

H : Hauteur du lit (cm)

U_0 : Vitesse superficielle en (cm/ min)

N_0 : La concentration de saturation (mg/ l)

K_{AB}: Coefficient de transfert de masse (l/mg. min)

I.15.4.Modèle de Wang

Wang et al. (2003) ont développé un modèle de transfert de masse pour décrire la courbe de percée des solutions contenant des ions Co ou Zn dans le lit fixe.L'équation mathématique du modèle est écrite comme suit[8] :

$$t = t_{1/2} - \frac{1}{K_W} ln\left[\frac{1}{1-x}\right] \text{(I.20)}$$

Avec :$x = {}^{C}/_{C_0}$

K_WEst la constant de vitesse(min^{-1}), t ½ est le temps correspondant à la biosorption de 50% d'adsorbant (min) et t est le temps de perçage (min).

I.16.Conclusion

Dans ce chapitre on a abordé la notion de base de l'absorption intégralement en essayant de souligner les concepts clés de ce phénomène qui est la base d'un certain nombre de processus extrêmement important d'ordre utilitaire. La lecture historique nous a permis de conclure que les procédés d'adsorption existent apparemment depuis toujours ce n'est que récemment, peut-être au cours des 50 dernières années, que les applications commerciales à grande échelle se sont développées. Le phénomène d'adsorption et les types d'adsorption, selon les mécanismes mis en jeu ont été abordés. Par la suite les facteurs influençant l'équilibre d'adsorption et différents types d'adsorbants ont été entamés, ainsi que les différentes approches de l'adsorption sur colonne .Nous avons terminé par la suite par les différents modèles mathématiques qui décrivent et prévoient les courbes de percée de l'adsorption en lit fixe.

Les définitions de basse de l'adsorption dynamique comme étant un système ouvert (continue) a été abordé avec présentation du différent modèle mathématique qui décrit ce phénomène. L'adsorption Peut êtremodélisée en utilisant les approches d'intelligence artificiellequi sont considérées comme des méthodes robustes, peuvent décrire les relations complexes d'un système. Cesmodèlesvontêtredévelopper dans le prochain chapitre.

CHAPITRE II
MODÉLISATION PAR RÉSEAUX DE NEURONES ARTIFICIELS

II.1 .Introduction

Ce chapitre s'articule sur la modélisation par les réseaux de neurones artificiels (RNA) qui sont des méthodes d'intelligences artificielles très utilisés pour prédire le comportement d'un processus donné elligence est inspiré de neurones du cerveau humain. Ils sont nommés ainsi les réseaux connexionnistes ou réseaux neuromimétiques [7].

Ces réseaux sont dues aux interactions locales, ils ont très utilisé car ils possèdent trois grandes propriétés : l'apprentissage, la robustesse et le parallélisme. Ils ont été utilisés avec succès dans plusieurs domaines de reconnaissance, d'exploration et de synthèse telles que les applications biologiques, médicales, industrielles, de génération de contrôle, d'ingénierie logicielle, la prévision météorologique, la reconnaissance faciale, le pilotage automatique, la robotique, les domaines environnementaux, finances, économiques et sociales[7,6].

L'élaboration de la modélisation à plusieurs objectifs [35], elle permette de :

- ✓ Simuler un processus, soit par à la détection d'anomalies de fonctionnement, soit par le diagnostique de pannes.
- ✓ Faite une synthèse d'une loi de commande.
- ✓ Gagner le temps de calculs et de consommation.

Dans ce présent chapitre on va présenter des notions de base sur les réseaux de neurones comme des approximateurs universels de fonctions .

II.2.Les réseaux de neurones artificiels :

II.2.1. Historique sur les réseaux de neurones

-L'origine de l'inspiration des réseaux de neurones artificiels remonte à 1890 où W. James, célèbre psychologue américain, introduit le concept de mémoire associative. Il propose ce qui deviendra une loi de fonctionnement pour l'apprentissage des réseaux de neurones, connue plus tard sous le nom de loi de Hebb[36].Après quelque années en 1943, Warren McCulloch, un neuropsychologue, et Walter Pitts, un mathématicien, ont fait une étude décrivant le fonctionnement des neurones[37].

Ce sont les premiers à montrer également théoriquement que des réseaux de neurones formels(modèle simplifié de neurone biologique) simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes[4,37].

-En 1949, Hebb. D initie, dans son ouvrage "The Organization of Behavior", la notion d'apprentissage. Deux neurones entrant en activité simultanément vont être associés (c'est-à- dire que leurs contacts synaptiques vont être renforcés). On parle de loi de Hebb et d'associationnisme[38].

-En 1958, F. Rosenblatt développa le Perceptron au Laboratoire d'Aéronautique de l'Université de Cornell dans le but de comprendre la mémoire humaine, l'apprentissage et les processus cognitifs. Le perceptron est un RNA inspiré du système visuel, possédant une couche de neurones "perceptive" et une couche de neurones "décisionnelle"[39].C'est alors qu'en 1960, l'automaticien Widrow et Hoff, développent, le modèle de l'Adaline (Adaptive Linear Elément),dans sa structure ;le modèle ressemble au Perceptron. Cependant la loi d'apprentissage est différente[36] , qui est la base de la rétro-propagation utilisée aujourd'hui dans les réseaux de neurones multicouches appelés aussi les Perceptrons MultiCouches (PMC) [40].

-En 1969, Les recherches sur les réseaux de neurones ont été pratiquement abandonnées lorsque M. Minsky et S. Papert ont révèle leur livre « Perceptrons » (1969)[38] et ont démontré les limites du perceptron proposé par Rosenblatt. En particulier, son incapacité réside à la résolution des problèmes non linéaires [41] .

-En 1982, Hopfield démontra dans une publication de l'Académie des sciences (Hopfield J.J. 1982) l'utilité des réseaux complètement connectés basés sur la règle de Hebb, qui ont permis de définir les notions d'attracteurs et de mémoire associative[39].
-En 1984 le Finlandais Tuevo Kohonen proposa un modèle de « cartes autoorganisatrices » reposant sur le principe des cartes cérébrales [39] ;ce modèle est aujourd'hui encore très utilisé pour des problèmes d'optimisation[36], et suivi une année plus tard par l'appareil de Boltzman (1985) [4,38].

L'année 1986 est considérée comme une galet angulaire (Basheer and Hajmeer 2000) dans l'histoire récente des RNA puisque (Rumelhart, Hinton, and Williams 1985) ont redécouvert l'algorithme d'apprentissage par rétro propagation (back propagation) après son évolution initial par Werbos[4].

-En 1989 Moody et Darken exploitent quelques résultats de l'interpolation multi variables pour proposer le Réseau à Fonctions de base Radiales (RFR), connu sous l'appellation anglophone Radial Basis Function network (RBF). Ce type de réseau se distingue des autres types de réseaux de neurones par sa représentation locale[36].

-En 1996 Diverses implantations (sur cartes auto-organisatrices notamment – Q-Kohon) du renforcement voient le jour, et des propositions sont faites pour faciliter l'écriture de la fonction de renforcement[42].

-En 2006 Pour la première fois deux cartes auto-organisatrices travaillent en synergie, et permettent la synthèse instantanée de comportements en robotique[42] .
-En 2010 La Théorie neuronale de la Cognition (Tn C) explique comment ne hiérarchie de cartes auto-organisatrices est capable de réaliser toutes les fonctions cognitives : attention, mémoire, planification, intelligence, conscience, etc[42] .

-Enfin, L'article scientifique le plus important est de loin « AlexNet » de 2012. Cet article décrit la création d'un très grand réseau de neurones convolutifs, qui a été utilisé pour remporter le concours ILSVRC (Imagenet Large Scale Visual Recognition Challenge) en 2012[37].

II.2.2. Définition

Il existe plusieurs définitions de réseau de neurone artificiel. Haykin, en 1994 a donné la définition suivante : « Un réseau de neurones est un processus distribué de manière massivement parallèle, qui a une propension naturelle à mémoriser des connaissances de façon expérimentale et de les rendre disponibles pour utilisation. Il ressemble au cerveau en deux points:

- ✓ La connaissance est acquise au travers d'un processus d'apprentissage
- ✓ Les poids des connections entre les neurones sont utilisés pour mémoriser la connaissance »[7] .

-RNA est un modèlemathématique qui tente de simuler lastructure et fonctionnalités des réseaux neuronaux biologiques. Bloc de construction de base de chaque. Le réseau deneurones artificiels est un neurone artificiel, c'est-à-dire un modèle mathématique simple (fonction). Un tel modèle a trois ensembles de règles simples: multiplication, sommation et activation[43].

Les neurones artificiels sont souvent appliqués sous forme de réseaux qui diffèrent selon le type de connections entre les neurones, une cinquantaine de types peut être dénombrée. En guise d'exemples nous citons : le perceptron de Rosemblat, les réseaux de Hopfield etc…... Ces derniers sont les plus utilisés dans le domaine de la modélisation et de la commande des procédés. Ils sont constitués d'un nombre fini de neurones qui sont agencés sous forme de couches[4].

L'information dans le réseau se propage d'une couche à l'autre, on dit qu'ils sont de type « feed-forward ». Nous distinguons trois types de couches :

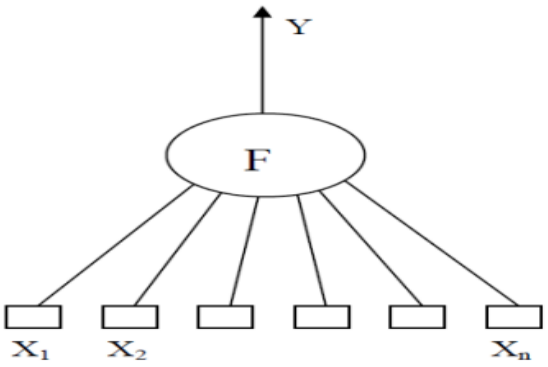
-**Couche d'entrée** : les neurones de cette couche reçoivent les valeurs d'entrée du réseau et les transmettent aux neurones cachés. Chaque neurone reçoit une valeur, il ne fait pas donc de sommation[38] .

-**Couches cachées** : chaque neurone de ces couches, qui reçoit l'information des couches précédentes, effectue la sommation pondérée par les poids et les biais, puis il la transforme selon sa fonction d'activation[40] qui est en général une fonction sigmoïde[44].Par la suite, il envoie cette réponse aux neurones de la couche suivante.

-**Couche de sortie** : elle joue le même rôle que les couches cachées, la seule différence entre ces deux types de couches est que la sortie des neurones de la couche de sortie n'est liée à aucun autre neurone[40].

II.2.3.Principe de réseau de neurone

Chaque neurone artificiel est un processeur élémentaire. Il reçoit un nombre variable d'entrées en provenance de neurones en amont ou des capteurs composant la machine dont il fait partie. A chacune de ses entrées est associé un poids représentatif de la force de la connexion. Chaque processeur élémentaire est doté d'une sortie unique, qui se ramifie ensuite pour nourrir un nombre variable de neurones en aval. A chaque connexion est associé un poids. Il est commode de représenter graphiquement un neurone comme indiqué sur la figure II.1. Cette représentation est à l'origine de la première vague d'intérêt pour les neurones formels, dans les années 1940 à 1970 [45].

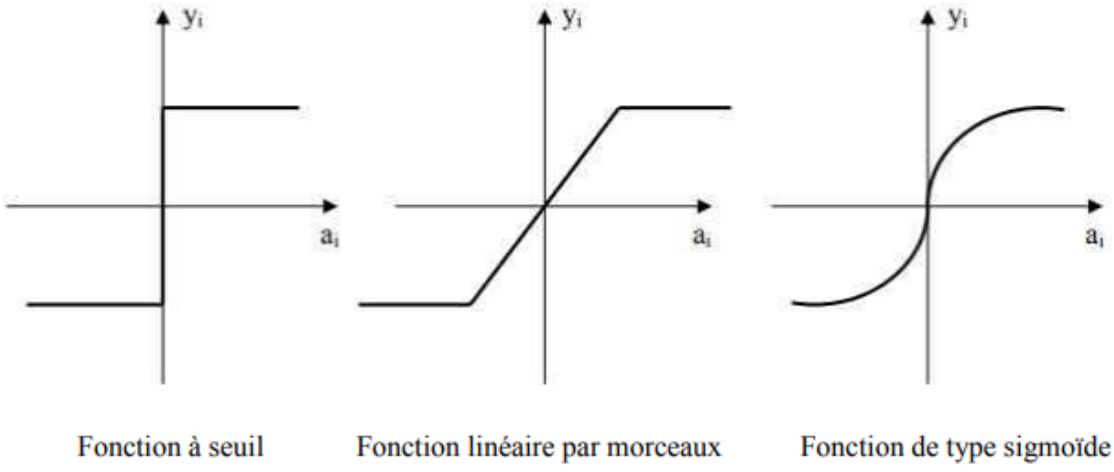


FigureII.1. Neurone Artificiel [4].

Il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs, et une sortie[46] .

Le neurone réalise alors trois opérations sur ses entrées :

- **Pondération** : multiplication de chaque entrée par un paramètre appelé poids de connexion ,
- **Sommation** : une sommation des entrées pondérées est effectuée ,
- **Activation** :passage de cette somme dans une fonction appelée fonction d'activation la valeur obtenue est la sortie du neurone qui est transmise aux neurones suivants[44].



FigureII.2. Différents types de fonction de transfert pour le neurone artificiel[44].

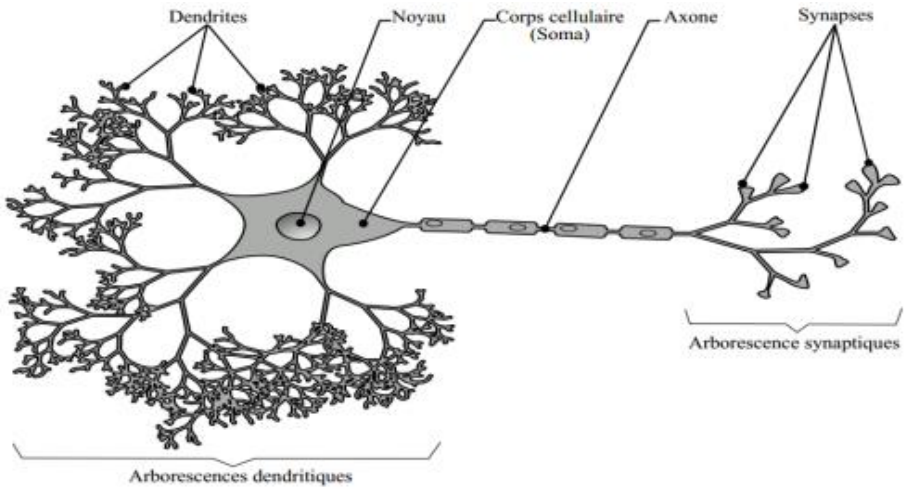
II.2.4.Neurone biologique et neurone artificiel

L'idée des réseaux neuraux artificiels a été inspirée de la manière par laquelle les neurones biologiques traitent les informations . L'apprentissage dans le cerveau humain se fait à travers un réseau des neurones qui sont connectés par l'axone, les synapses et des dendrites[46].

Il présente des caractéristiques qui lui sont propres et se retrouve au niveau de cinq fonctions spécialisées qu'ils assurent: .

- ✓ Recevoir des signaux en provenance de neurones voisins;
- ✓ Intégré ces signaux;
- ✓ Engendrer un flux nerveux;
- ✓ Le conduire;
- ✓ Le transmettre à un notre neurone capable de recevoir[47].

-Le neurone biologique est une cellule composée d'un corps cellulaire et d'un noyau. Le corps cellulaire se ramifie pour former les dendrites. C'est par les dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le soma, corps du neurone[48]. Elles sont des fines extensions tubulaires. Elles sont ramifiées, ce qui les amène à faire une espèce d'arborescence autour du corps cellulaire[47].



FigureII.3. Neurone biologique [43].

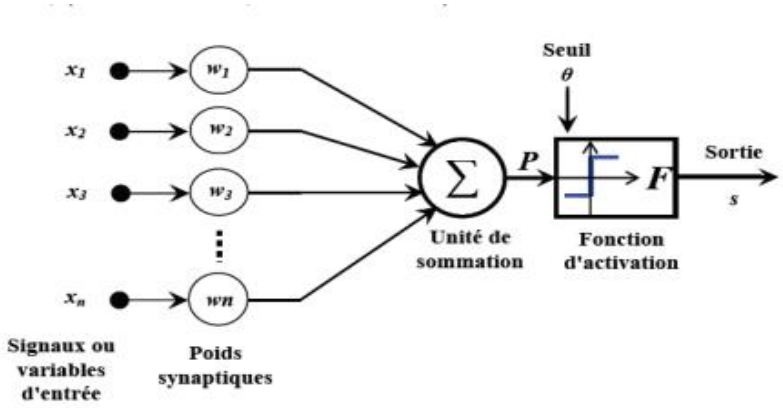
L'information traitée par le neurone chemine ensuite le long de l'axone pour être transmise aux autres neurones. La jonction entre deux neurones est appelée la synapse. Les

dendrites, recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur et les acheminent vers le corps cellulaire ou le soma[46].

D'une manière très réductrice, un neurone biologique est une cellule qui se caractérise par :

- ✓ **Des synapses** : les points de connexions avec les autres neurones, fibres nerveuses.
- ✓ **Les dendrites** : les entrées du neurone.
- ✓ **L'axone** : la sortie du neurone vers d'autres neurones ou fibres musculaires.
- ✓ **Lenoyau** : qui active la sortie en fonction du stimulus en entrée[43].

-Le neurone artificiel reçoit les entrées qui sont analogues aux impulsions électrochimiques que les dendrites de neurones biologiques reçoivent d'autres neurones. Il est donc un opérateur mathématique très simple qui traduit la représentation mathématique d'un neurone biologique. La valeur de la sortie résulte le calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée. Cette fonction (dite fonction d'activation) est le plus souvent une fonction sigmoïde, mais peut également être une gaussienne [49].



FigureII.4. Neurone artificiel[39].

La comparaison entre le neurone biologique et le neurone artificiel est présenté sur le tableau II.1 . On remarque que chaque élément de neurone artificiel a son inspiration dans le neurone biologique .

TableauII.1. comparaison entre neurone biologique et artificiel[41].

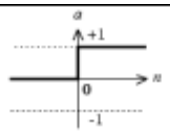
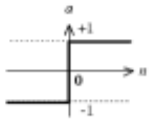
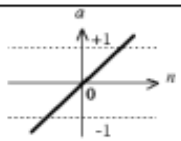
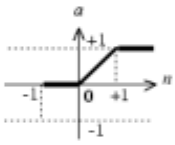
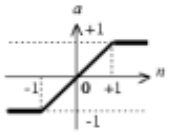
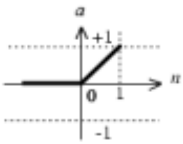
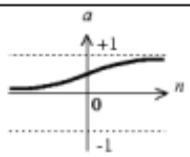
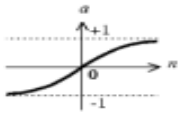
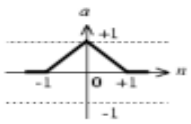
Neurone biologique	Neurone artificiel
Synapses	Poids de connexion
Axone	Signal de sortie
Dendrites	Signal d'entrée
Somma	Fonction d'activation

II.2.5. Fonctions d'activation(de transfert)

Une gamme de fonctions de transfert ont été développés pour traiter les entrées pondérées et biaisés[50].La fonction d'activation calcule la valeur de l'état du neurone qui est transmise aux neurones avals. La fonction d'activation sert aussi à introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone. A la différence des neurones biologiques dont l'état est binaire, la plupart des fonctions de transfert sont continués, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1][49]. Ainsi, le neurone peut être défini mathématiquement comme étant une fonction algébrique, a priori non linéaire (suivant la fonction d'activation f) et bornée, avec des entrées x et paramétrée par les poids W_{ij}[51].

On distingue plusieurs types de fonction d'activation qui sont présentées dans le tableau suivant :

TableauII.2 . fonctions de transfert usuelles[52].

Nom de la fonction	**Relation entrée / sortie**	**Graphe de la fonction**	**Fonction MATLAB correspondante**
Seuil	a = 0 si n < 0 a = 1 si n ≥ 0		hardlim
Seuil symétrique	a = −1 si n < 0 a = 1 si n ≥ 0		hardlims
Linéaire	a = n		purelin
Linéaire saturée	a = 0 si n < 0 a = n si 0 ≤ n ≤1 a =1 si n > 1		satlin
Linéaire saturée symétrique	a = −1 si n < −1 a = n si −1≤ n ≤1 a =1 si n >1		satlins
Linéaire positive	a = 0 si n < 0 a = n si n ≥ 0		poslin
Logistique (Sigmoïde logarithmique)	a = $\frac{1}{1+e^{-n}}$		logsig
Tangente hyperbolique	a = $\frac{e^{+n}-e^{-n}}{e^{+n}+e^{-n}}$		tansig
Triangulaire de base	a = 1−|n|,−1≤n≤+1 a = 0, autrement		tribas

II .2.6.Connexion entre les neurones

La création des réseaux de neurones artificiels repose sur des connexions qui auront lieu en liant plusieurs entités. La connexion unidirectionnelle pondérée est considérée la connexion la plus simple [53] . Elle est sous forme d'un arc relie le neurone a au neurone b par un poids W_{ab} .

Le schéma d'une connexion simple est indiqué sur la figure(II.5) :



Figure II.5. connexion entre deux neurones.

II.2.7. Réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type feedforward)

Les réseaux de neurones de type feedforward (MLP) ont introduit par Rumelhart en 1986 et, simultanément, sous une appellation voisine, selon Le Cun en1985[54].

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[55].

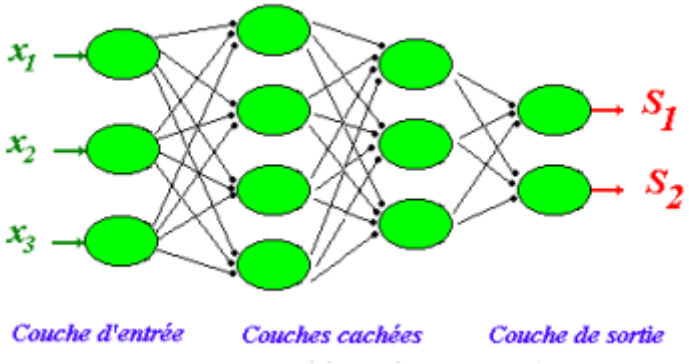
Le perceptron multicouche (PMC)est particulièrement adapté au traitement d'information vectorielle .Les réseaux utilisés lors de la présente étude sont constitués de trois couches[56]

une couche d'entrée : cette couche représente toujours une couche associée aux entrées du système , composée des cellules d'entrée qui correspondent aux k variables d'entrée .

couche(s) cachée(s): chaque couche est composée de p neurones, dont la fonction d'activation est de la famille des courbes en "S" bornées. Ces neurones n'ont aucun lien avec l'extérieur [57], Ensuite, un biais (0 ou 1) est additionné à la somme des entrées pondérées pour produire un résultat intermédiaire modulé par une fonction de transfert[56]

couche de sortie : elle est constituée par la valeur de sortie de la combinaison linéaire des fonctions de transferts de la couche cachée.

Les neurones sont reliés entre eux par des connexions pondérées. Ce sont les poids de ces connexions qui gouvernent le fonctionnement du réseau et programment une application de l'espace des entrées vers l'espace des sorties, à l'aide de la transformation non linéaire[57].



FigureII.6.Réseaux multicouches(PMC) [55].

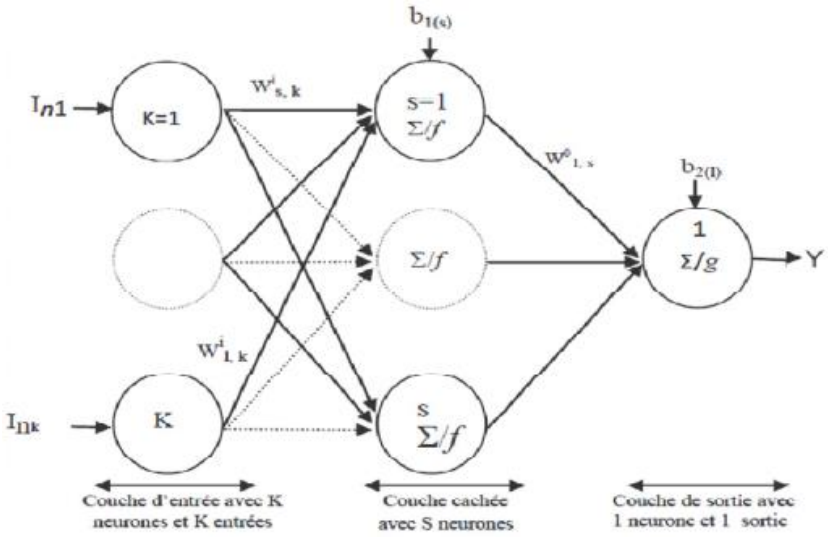


Figure II.7. Topologie d'un réseau de neurone de type feedforward[58].

Dans un tel RNA de type feed forward un neurone (Figure II.6) , dans une couche cachée ou une couche de sortie, a deux tâche :

-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 II.1 :

$$Zj = fh\left(\sum_{i=1}^{n} W_{ij}\ \mathrm{Iu_i} + b_{hj}\right) ;\ j = 1, 2, \ldots, m \qquad \text{(II.1)}$$

-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 II.2 (par exemple les

sorties de la couche cachée alimentée au neurone k de la couche de sortie donnent la sortiev_k):

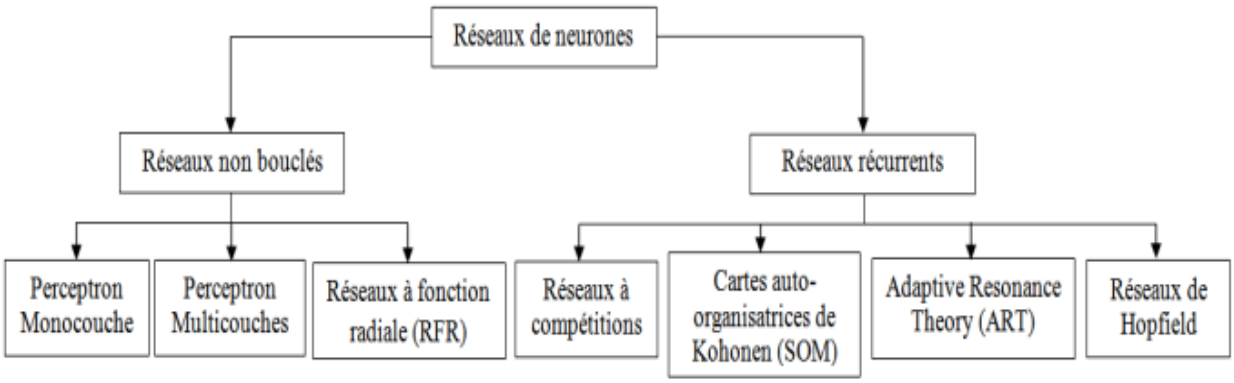
$$v_k = fo(\sum_{j=1}^{m} W_{kjh}\ \ Zj + bok);\ k = 1,2, \dots , l \qquad (\text{II.2})$$

En combinant des équations II.1 et II.2 on obtient la relation entre la sortie v_k et les entrées u_i du RN :

$$v_k = fo(\sum_{j=1}^{m} W_{kjh} fh(\sum_{i=1}^{n} W_{i=1}\ \text{I}ui + b_{hj}) + bok);\ k = 1,2,\dots , l(\text{II.3})$$

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[52].

II.2.8.Architecture des réseaux de neurones

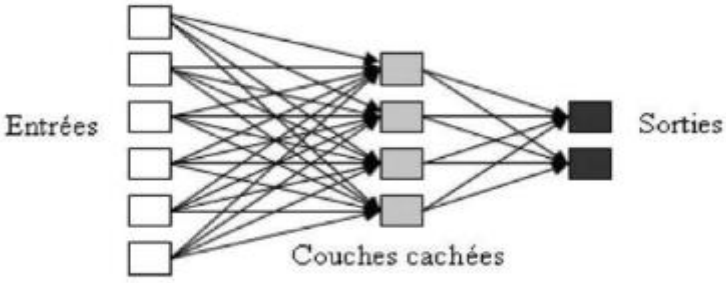


FigureII.8. Réseaux de neurones les plus utilisés[51].

II.2.8.1.Les réseaux non bouclés

L'informationcircule de l'entrée vers la sortie sans aucun retour, il est dit acyclique. Où le graphe ne possède pas de cycle. Citons l'exemple des réseaux multicouches[56]. ce sont des systèmes statiques, utilisés principalement pour effectuer des tâches de classification, ou de modélisation statique de processus ; l'opérateur réalisé par un Réseau de neurones non bouclé (relation entrées-sorties) est une fonction algébrique[47].

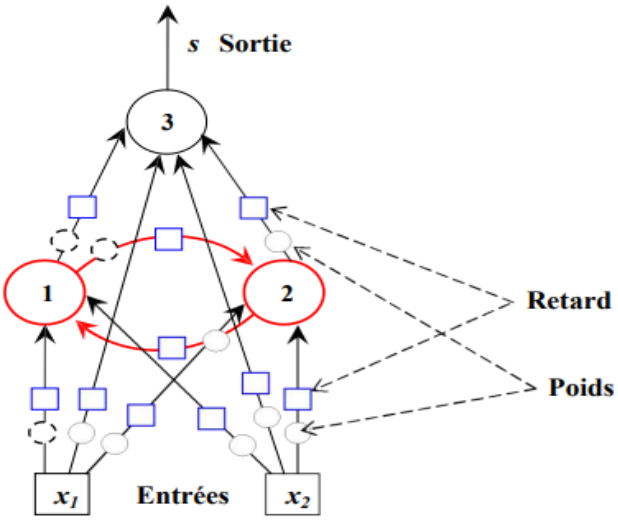
Les neurones qui effectuent le dernier calcul de la composition de fonctions sont les neurones de sortie. Ceux qui effectuent des calculs intermédiaires sont les neurones cachés[48]. Les réseaux de neurones non bouclés sont des outils statiques utilisés principalement pour effectuer des tâches d'approximation de fonctions non linéaires, de modélisation de processus statiques non linéaires[59].



FigureII.9. Structure d'un réseau de neurones non bouclé[60].

II.2.8.2.Les réseaux bouclés

Lorsqu'on assiste à un retour de l'information vers l'arrière, d'une manière ou d'une autre, on parle de réseau bouclé (récurrent neural network) et son graphe possède au moins un cycle. réseau bouclé fait ramener une ou plusieurs valeurs à l'entrée .Un réseau de neurone bouclé est donc un système dynamique, régi par des équations différentielles[56].



FigureII.10. Un réseau de neurone bouclé à deux entrées contenant une boucle entre les neurones (1) et (2)[39].

II.2.9.Types d'apprentissage des réseaux de neurones

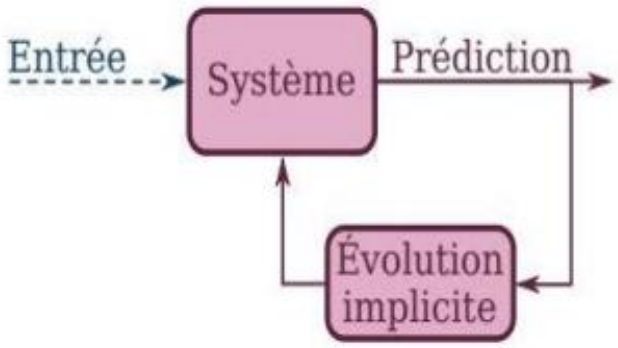
L'apprentissage est vraisemblablement la propriété la plus intéressante des réseaux de neurones. L'apprentissage est une phase du développement du réseau de neurones durant laquelle on calcule les poids des neurones de telle manière que les sorties du réseau soient aussi proches que possible des sorties désirées[61].

Les algorithmes d'apprentissages peuvent se répartir en trois classes :

- ✓ Apprentissage non supervisé.
- ✓ Apprentissage supervisé
- ✓ Apprentissage forcé ou imposé[6].

II.2.9.1.L'apprentissage non supervisé

L'apprentissage est qualifié de non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Dans ce cas, les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches des réponses à des valeurs d'entrée similaires[29]. Ces réseaux sont souvent appelés auto-organisateurs, ou encore à apprentissage compétitif. Dans l'apprentissage non supervisé, les données ne contiennent pas d'informations sur une sortie désirée, il n'y a pas de superviseur ou expert humain. Il s'agit de déterminer les paramètres du réseau de neurones suivant un critère à définir. Ce type d'apprentissage possède souvent moins de complexité dans le calcul par rapport à l'apprentissage supervisé[61]. Cet apprentissage est dit aussi compétitif du moment où il y a une compétition entre les unités du réseau à représenter le vecteur d'entrée[59].

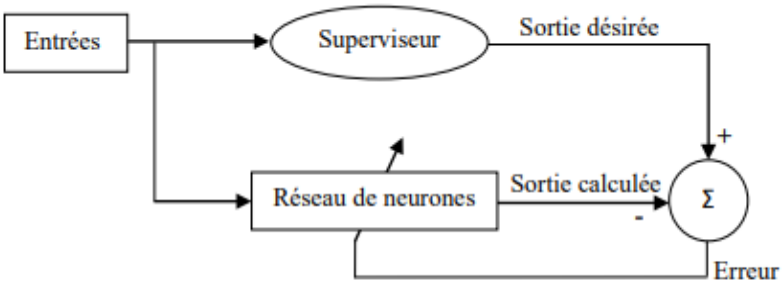


FigureII.11. Apprentissage non supervisé[6].

II.2.9.2.Apprentissage supervisé

Dans ce mode, un professeur qui connaît parfaitement la sortie désirée ou correcte guide le réseau en lui apprenant à chaque étape le bon résultat. Donc l'apprentissage ici consiste à comparer le résultat obtenu avec le résultat désiré, puis à ajuster les poids des connexions pour minimiser la différence entre les deux[60]. Tout le problème de l'apprentissage supervisé consiste, étant donné un ensemble d'apprentissage de n couples (entrée-sortie

associée), à déterminer le vecteur des poids wi d'un réseau capable de mettre ces informations en correspondance[9].



FigureII.12. Apprentissage supervisé[40].

II.2.9.3.Apprentissage forcé ou imposé

Dans cet apprentissage on indique seulement au réseau si la sortie est bonne ou mauvaise en induisant ainsi une variation sélective des poids de connexions[59]. Il est utilisé quand une information en retour sur la qualité de la performance est fournie, mais que la conduite souhaitée du réseau n'est pas complètement spécifiée par un professeur[60].

II.2.10.Sélection de la structure du réseau

. Le nombre adéquat de neurones cachées dépend d'une façon complexe de :

- ✓ Les nombres de neurones de la couche d'entrées et de sorties.
- ✓ La taille ou la dimension de l'échantillon d'apprentissage.
- ✓ La quantité de bruit dans les cibles (sorties du réseau).
- ✓ La complexité de la fonction ou de la classification à faire apprendre au réseau.
- ✓ L'architecture du réseau.
- ✓ Le type de fonction d'activation des neurones cachés
- ✓ L'algorithme d'apprentissage.
- ✓ La régularisation.

Dans la plupart des situations, il n'y a aucune façon de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés sans faire l'apprentissage de plusieurs réseaux et d'évaluer ensuite l'erreur de généralisation de chaque réseau[62].

II.3.Conclusion

Dans ce chapitre nous avons donné le maximum des informations fondamentales et nécessaire sur les réseaux de neurones artificiels(RNA) en se basant sur les réseaux de types feedforward qui sont les plus utilisés pour modéliser les processus dues à leur propriété d'approximation universelle .En effet on a présenté le neurone biologique et artificiel après une aspect sur les fonctions d'activations utilisées dans les RNA ,aussi leur différentes architectures et leur types d'apprentissage et nous avons terminé par les critères du choix de la structure de réseau .

CHAPITRE III METHODES DE DEVELOPPMENT DE RNA

III.1 .Introduction

La difficulté rencontrée à obtenir des données expérimentales lors d'expériences afin de comprendre le comportement des phénomènes d'adsorption dynamique a conduit les chercheurs à recourir à des approches de modélisation et à développer différents modèles visant à décrire précisément le processus d'adsorption tout en évitant les problèmes

Il existe plusieurs modèles mathématiques décrivant les courbes dynamiques de percées d'adsorption dans la littérature. Cependant, ces modèles sont des méthodes plutôt anciennes et ne peuvent pas être appliquées dans certains cas en raison de la non-linéarité inhérente de leurs systèmes, du manque d'informations expérimentales et de l'inexactitude des données expérimentales ou de leur écart par rapport aux conditions optimales. Ces dernières années, l'utilisation des réseaux de neurones artificiels (RNA) comme approche intelligente de la prédiction et de la simulation des performances du système est devenue de plus en plus populaire, et ils constituent un choix attrayant pour les données expérimentales en raison de leur degré élevé de parallélisme, de robustesse et de capacité inhérente. pour extraire des informations à partir des variables du problème des corrélations hautement non linéaires et complexes entre eux sans aucune connaissance détaillée du système. Ce travail vise à :

- Développer un réseau de neurones artificiels (RNA) pour dépeindre l'adsorption dynamique de systèmes phénoliques simples à partir de solutions aqueuses en utilisant la résine NDA-100 comme adsorbant.
- Faire une comparaison avec les modèles mathématiques afin de déterminer le meilleur modèle capable à prédire le phénomène d’ adsorption .

III.2. Modélisation de l’adsorption dynamique en utilisant les réseaux de neurones artificiels

Un réseau de neurones artificiels a été développé pour prédire les valeurs de réduction de concentration pour les phénomènes d'adsorption dynamique de différents sous-systèmes adsorbat-adsorbant. La modélisation à l'aide des RNA vise à développer un modèle capable d'estimer et de prédire la réduction de concentration de tout système adsorbant-adsorbatdans différentes conditions de fonctionnement**.**

La procédure de développement de RNA s'articule sur un développement d'un programme utilisant logiciel de MATLAB comme un outil de conception (MATLAB Neural Network Toolbox). Le programme algorithmique comprend : les fonctions d'activations, un nombre de couches cachées, un nombre de neurone dans chaque couche cachée, l'algorithme d'apprentissage et les contraintes en terme d'une racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et coefficient de corrélation (R^2).

III.3. Procédure de développement du RNA

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont considérés comme des modèles de boîte noire car ils représentent des relations empiriques entre les variables d'entrée et de sortie. La première étape de la modélisation des neurones consiste à sélectionner et à traiter des points expérimentaux pour les paramètres d'entrée et de sortie. La deuxième étape est l'optimisation proprement dite, où les paramètres caractéristiques du réseau de neurones seront choisis pour obtenir la meilleure structure. La troisième étape consiste à effectuer une opération d'apprentissage, de test et de vérification du réseau sélectionné, et en même temps à déterminer l'erreur et le coefficient de corrélation entre les données expérimentales et les données prédites.

Enfin, les performances réseau obtenues sont analysées et comparées.

La figure III.1 résume les étapes de la méthode utilisée pour la modélisation neuronale des concentrations réduites d'adsorbat.

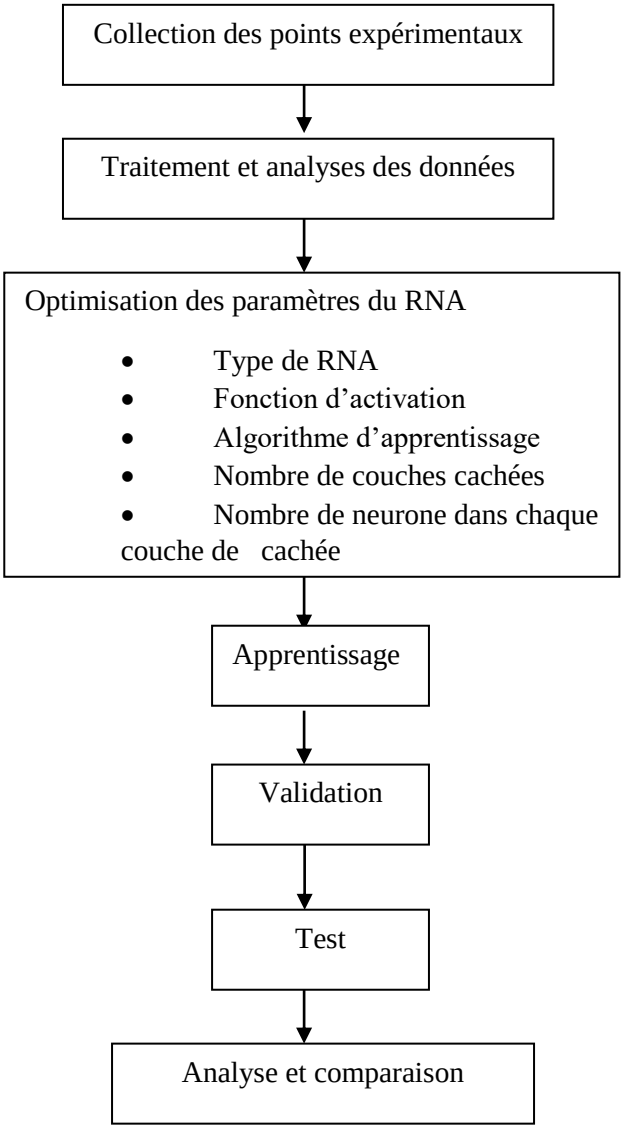


Figure III.1:Procédure de développement d'un RNA.

La procédure de développement du réseau neuronal a été élaborée en développant un programme utilisant le MATLAB Neural Network Toolbox version 8.2 (The Mathworks R2013b). Le programme permet de prédire les comportements complexes des processus et d'établir une comparaison entre les paramètres de sorties prédits et expérimentaux.

III.4. Modélisation neuronale d'un système organique d'adsorbat adsorbant

Cette étape consiste à développer un réseau de neurone artificiel (RNA) pour décrire l'adsorption dynamique d'un système simple de phénol à partir d'une solution

aqueuse à l'aide d'une résine NDA-100 comme adsorbant sous des conditions opératoires différentes dont les données expérimentales ont été obtenues à partir de la littérature. En premier lieu on s'intéresse à obtenir la structure optimal du RNA qui donne une meilleure corrélation entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, les calculs de coefficients de corrélations (R^2) et les erreurs quadratiques moyennes (EQM) ont été fait.

III.4.1. Collecte de la base des données

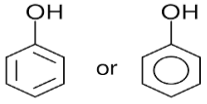
Les données expérimentales du phénomène d'adsorption dynamique concernant les concentrations réduites du phénol comme étant l'adsorbat choisit à étudier sur une résine NDA-100 choisie comme étant un adsorbant ont été retirées à partir de l'article de Pan B.C et al [63] et arrangées sous forme une matrice. Les caractéristiques de la résine NDA-100 sont présentées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Propriétés de la résine NDA-100 [63].

Surface spécifique (m^2 /g)	721.50
Diamètre de particule (mm)	0.7-0.8
Densité apparente (g/L)	321.90

L'adsorbat étudié est le phénol dont ces propriétés ont été déterminées à partir de la référence [63]. Les caractéristiques du phénol sont présentées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques du phénol [63].

Formule brute	C_6H_5OH
Masse molaire (g/mol)	94.11
Densité g/cm^3	1.07
structure	

III.4.2. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA

Les variables d'entrées et de sorties de cette partie ont toujours été sélectionnées en fonction des interactions et les propriétés des composés organiques, les caractéristiques des adsorbants et conditions opératoires de l'adsorption dynamique. Les paramètres d'entrés influençant sur la capacité d'adsorption dynamique sont : (le temps (t), la concentration initiale (C_0) et le débit volumique (Q)). La sortie désirée est la concentration réduite (C/C_0) de notre adsorbat et qui varie entre [0, +1]. Les paramètres d'entrés sont montré dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Paramètres d'entrées retirés utilisés dans ce travail [63].

	$t_{perçage}$ (min)	C_0 (mmol/L)	Q (Cm^3/h)
Minimum	199.2	0.532	17.4
Maximum	2357.484	5.32	52.3

III.4.3. Préparation et division des données

Les points des données expérimentales forment dans une matrice de dimension (256.4) sont implémentés au RNA et divisés en trois phases : l'apprentissage, le test et la validation. Deux /tiers ont été utilisés pour la phase d'apprentissage et un tiers pour la phase de validation ce qui résulte 171 partitions pour la phase d'apprentissage et 85 partitions pour la phase de validation. Ensuite la phase de validation initiale a été divisée en deux entre la phase de test et la phase de validation

III.4.4. Normalisation partielle des données

Les points des données expérimentales sont normalisés dans un intervalle [-1, +1] pour éviter le risque de la saturation. La normalisation est faite utilisant la fonction mapminmax dans son expression est donnée par la relation suivante :

$$X_{norm} = 2\left[\frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}}\right] - 1 \text{(III.1)}$$

Ou $X_i$est la variable d'entrée ou de sortie, X_{min}et X_{max}sont les valeurs maximales et minimales de la variable X.

III.4.5. Apprentissage et structure du réseau adopté

Nous avons choisi une structure de base d'un RNA multicouche à trois (03) couches : une couche d'entrée, une couche de cachée et une de sortie. Le nombre de neurones utilisé dans la couche d'entrée est 03 correspond aux trois(03) paramètres d'entrés, et pour la couche de sortie le nombre de neurone est 01 correspond à la concentration réduite du phénol. L'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de Levenberg- Marquardt (apprentissage supervisé). Les fonctions de transferts utilisées sont la tangente hyperbolique tansig pour la couche cachée et la fonction linéaire purelin pour la couche de sortie. Pour obtenir un réseau de neurone optimal donnant des résultats approximatifs aux données expérimentales, une couche cachée a été utilisée en changeant le nombre de neurones de 1 à 20. L'apprentissage du model est effectué, chaque topologie a été répétée trois fois afin d'obtenir la structure optimale. L'architecture de RNA est montrée sur la figure III.2.

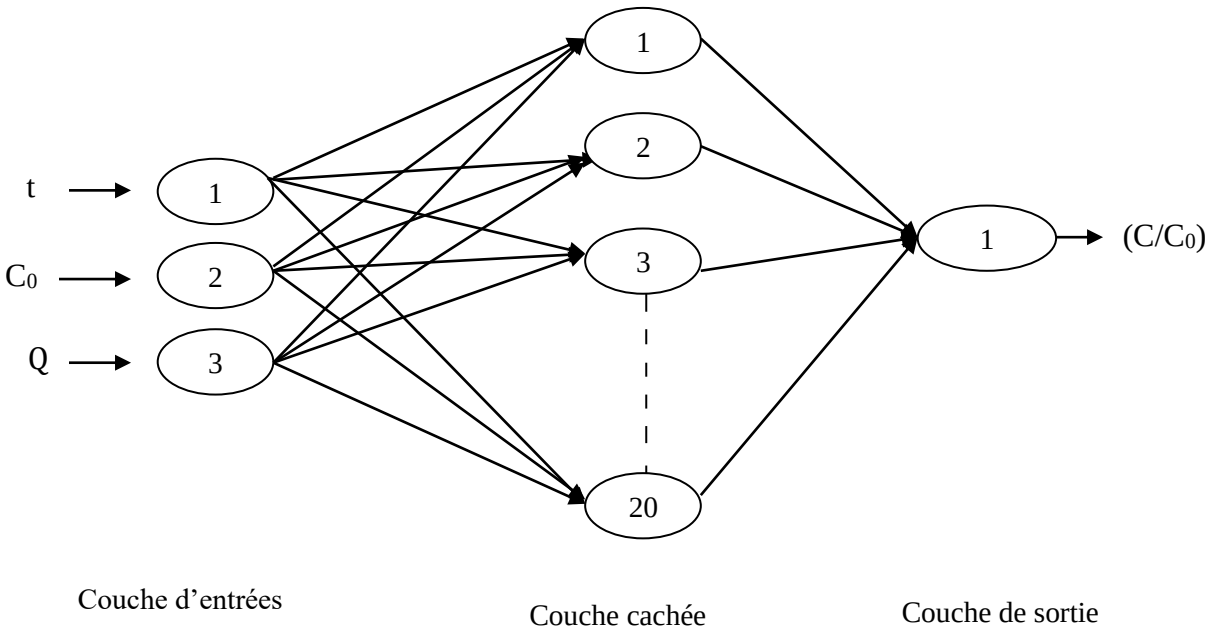


Figure III.2. Architecture de réseau de neurone développé.

III.5. Modélisation utilisant les modèles mathématiques

Deux modèles mathématiques ont été utilisés pour la modélisation d'adsorption dynamique qui sont : le modèle de Bohart-Adams et le modèle de Wang.

III.5.1.Modèle de Bohart- Adams

Bohart et Adams (1920) ont créé le modèle Bohart-Adams (B-A) lorsqu'ils ont procédé à l'analyse de la courbe de transmission typique du chlore et du charbon de bois[8].Ils ont supposé que le taux d'absorption du chlore est proportionnel à la concentration du chlore existant dans le fluide en vrac et à la capacité d'adsorption résiduelle du charbon de bois.

La validité du modèle est limitée aux conditions expérimentales et couramment appliqué pour la première partie de la courbe de percée[7].

Ce modèle est donné par :

$$ln\left[\frac{C}{C_0}\right] = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\frac{H}{U_0} \quad \text{(III .2)}$$

N_0 Et K_{AB} déterminées à partir de la partie linéaire du tracée de $ln\left[\frac{C}{C_0}\right]$en fonction du temps .Où :

C_0, C : Concentration de l'adsorbat initiale et à la sortie respectivement (mg/l).

H : Hauteur du lit (cm).

U_0 : Vitesse superficielle en (cm/ min).

N_0 : La concentration de saturation (mg/ l).

K_{AB}: Concentration de transfert de masse(l/mg.min).

III .5.2.Modèle de Wang

Wang et al. (2003) ont développé un modèle de transfert de masse pour décrire la courbe de percée des solutions contenant des ions Co ou Zn dans le lit fixe.L'équation mathématique du modèle est écrite comme suit[8] :

$$t = t_{1/2} - \frac{1}{K_W} ln\left[\frac{1}{1-x}\right] \qquad \text{(III .3)}$$

Avec :$x = {C}/{C_0}$

K_W Est la constant de vitesse(min^{-1}), t ½ est le temps correspondant à la biosorption de 50% d'adsorbant (min) et t est le temps de perçage (min).

- ✓ Les performances du réseau obtenu ont déterminées en calculons le coefficient de corrélation(R^2) et l'erreur quadratique moyenne donnés par les relations suivantes :

$$R^2 = 1 - \frac{\Sigma_q^P\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{Predit}\right]^2}{\Sigma_q^P\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_n\right]^2} \text{(III.4)}$$

$$EQM = \frac{1}{P}\sum_{q=1}^{P}\left[\left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{exp} - \left(\frac{C}{C_0}\right)_q^{Predit}\right]^2 \text{(III.5)}$$

Où : q est le nombre des ponts des données .

III.6.conclusion

Dans ce chapitre, le réseaux de neurone artificiel(RNA) et les modèles mathématiques sont développés pour décrire l'adsorption dynamique du système adsorbant-adsorbat .Les résultats vont être présenter dans le chapitre qui ce suit .

CHAPITRE IV
RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 .Introduction

Le réseau de neurone artificiel est utilisée pour la modélisation de l'adsorption dynamique du système adsorbant adsorbat .Une comparaison mathématique a été faite afin de déterminer le meilleur modèle .Ce chapitre est concerné à présenter les résultats obtenues.

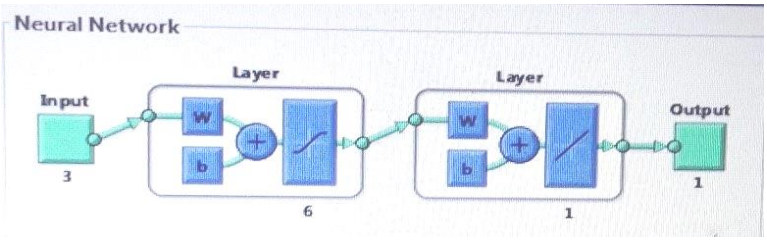
IV.2.Résultats et discussions

Dans notre travail on utilise la technologie de RNA, en employant le logiciel MATLAB R18a (programmation) afin de prédire l'adsorption du phénol en lit fixe .

IV.2.1.RNA développé

Dans la couche cachée six neurones ont été suffisant pour atteindre un meilleur coefficient de corrélation (R^2) avec une erreur quadratique moyenne (EQM) très petite , et la figure IV.1 montre ça. Les paramètres de la structure optimale du réseau de neurone sont montrés dans le tableau IV.1.

La courbe de régression présentant les concentrations réduites calculées en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base est montrée sur la figure IV.2. Nous remarquons que le meilleur coefficient de régression (R^2) atteint est de l'ordre de 0.99827 pour toute la base. Ainsi pour l'erreur quadratique minimale (EQM) on remarque que la valeur obtenue est très petites de l'ordre de 0.025.



FigureIV.1. le nombre de neurone de couche cachée.

Tableau IV.1. Structure du réseau de neurone optimale.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurone	Nombre de neurone	Fonction d'activation	Nombre de neurone	Fonction d'activation
La rétro-propagation : LevenbergMarquardt	03	06	Tangent sigmoïde (tansig)	01	Linéaire(purelin)

IV.2.2.Interprétation des résultats

La figure IV.2 montre la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA pour la base de données totale. Les paramètres de la régression linéaire ont été obtenus directement à l'aide de la fonction MATLAB "postreg". Il a été prouvé que l'approche proposée donne des résultats satisfaisants avec le vecteur [α, β, R] = [1,0.0027,0.99827] proche de l'idéal [i.e. α=1 (pente), β = 0 (intersection y), R = 1 (coefficient de corrélation)], ce qui montre un bon accord entre les données expérimentales et celles prédites par le RNA, et ce qui montre aussi la robustesse du modèle neuronal établi.

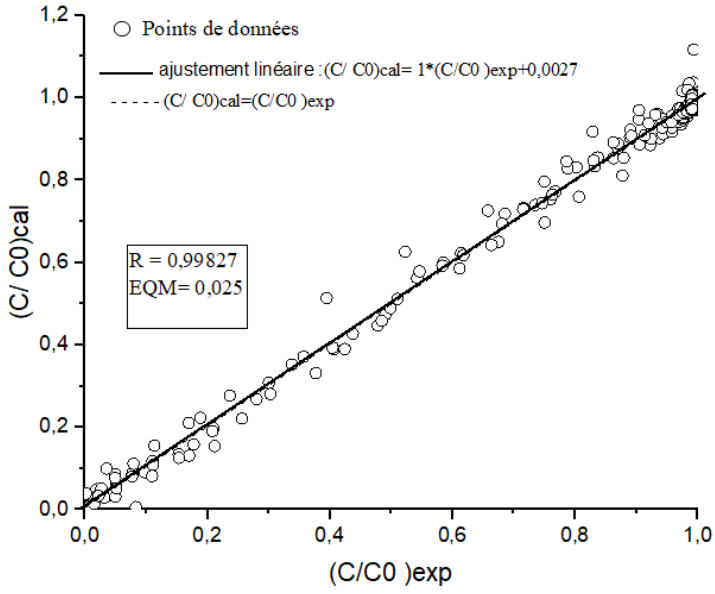


Figure IV.2. Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données**.**

La figure IV.3 présente la comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites obtenues par le modèle RNA pour la base de données totale et les 3 phases : apprentissage (training), validation et test. Elle montre clairement que pour toute les phases la plupart des points sont situés sur la première bissectrice avec le vecteur [α, β, R] proche de l'idéale , ce qui prouve la robustesse du modèle neuronal établi.

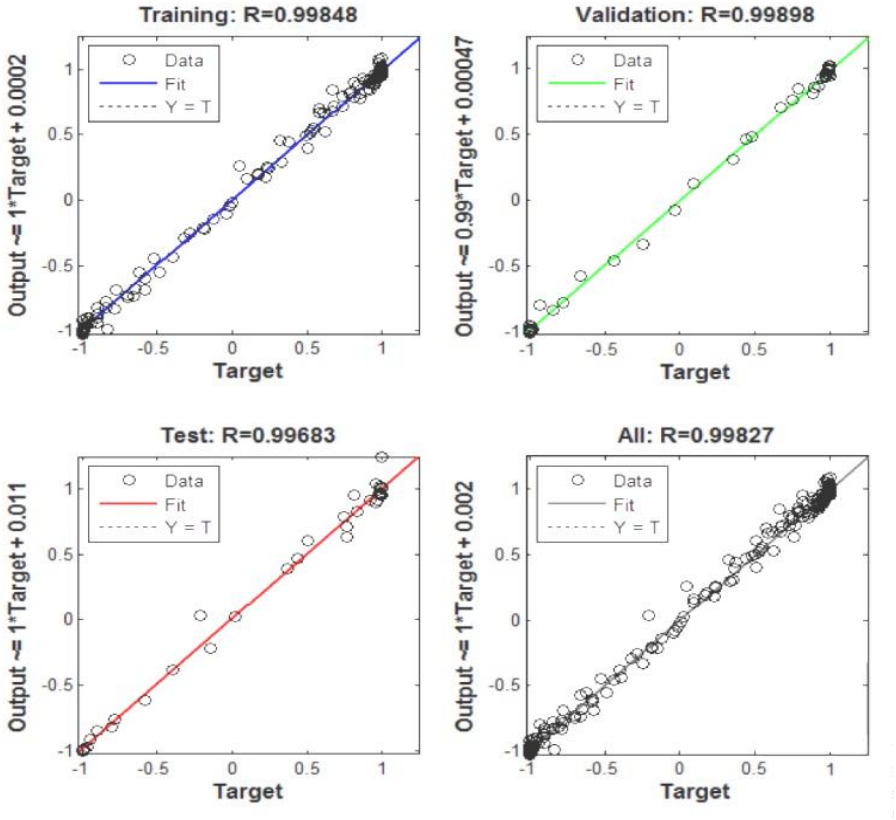


Figure IV.3. Courbe de régression représente les concentrations réduites prédites en fonction des concentrations réduites expérimentales pour toute la base des données et les 3 phases (apprentissage , test et validation).

IV.2.3. Représentation des courbes de perçages

Les courbes de percées du phénol représentant la comparaison entre les résultats expérimentales et ceux obtenus par le RNA sous différents conditions en fonction du temps sont présentées sur la figure IV.4.

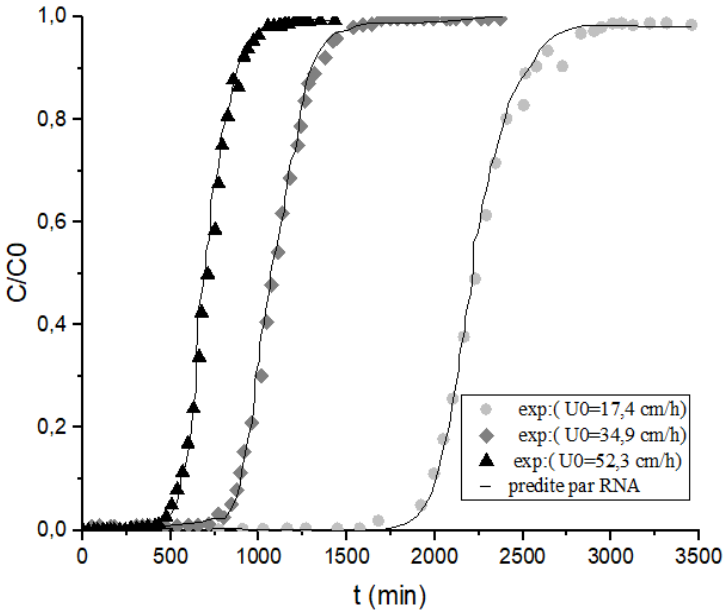


Figure IV.4. Courbes de percées de phénol sur une résine NDA-100 (C_0 = 5.32 mmol/l, H= 5.71 cm, m=9,3 g).

Selon les résultats présentés sur la figure IV.4, on observe que les points des données expérimentales sont très proches aux celles prédits par le RNA, ce qui montre la fiabilité et la robustesse de notre model développé.

IV.2. 4. Détermination des équations du RNA optimisé

L'équation du modèle pour la couche cachée est exprimée par la relation suivante :

$$Z_1 = f_1\left(\sum_{k=1}^{K} W_{i(s.k)} \mathrm{In_k} + b_{1(S)}\right) \qquad \text{(IV.1)}$$

En appliquant l'équation d'activation hyperbolique tangente sigmoïde (tansig) l'équation devient :

$$Z_1 = \frac{\exp[\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} \mathrm{In_k} + b_{1(s)}] - \exp[-\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} \mathrm{In_k} + b_{1(s)}]}{\exp[\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} \mathrm{In_k} + b_{1(s)}] + \exp[-\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} \mathrm{In_k} + b_{1(s)}]} \text{(IV.2)}$$

L'équation du modèle pour la couche de sortie est exprimée par la relation suivante :

$$Y = g\left(\sum_{S=1}^{S} W_{0(l.S)}\, Z_1 + b_{(l)}\right) \qquad \text{(IV.3)}$$

En appliquant la fonction d'activation linéaire (Purelin) en remplaçant par sa formule, l'équation (IV.3) devient :

$$Y= \sum_{S=1}^{6} W_{0(l,S)}[[\frac{\exp[\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}] - \exp[-\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}]}{\exp[\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}] + \exp[-\sum_{k=1}^{3} W_{i(s.k)} In_k + b_{1(s)}]}]] + b_{2(l)} \qquad (IV.4).$$

Avec :

($W_{i(S,k)}$) : les poids entre la couche cachée et la couche d'entrée, ($W_{0(l,S)}$) :des poids entre la couche cachée et couche de sortie, f_1 et g sont les fonctions d'activations tangente sigmoïde et linéaire respectivement ,In_k : les entrées du RNA.

- Le k qui varie de 1 à 3 est le nombre de neurone dans la couche d'entrée.
- Le S qui varie de 1 à 6 est le nombre de neurone dans la couche de cachée.
- Le l est le nombre de neurone dans la couche de sortie.

IV.2.5.Comparaison avec les modèles mathématiques

Tableau IV.2.Évaluation de la fonctiond'erreur pour la comparaison des modèles Bohart Adams, Wang et RNA.

U_0 (cm/h)	C_0 (mmol/l)	RNA		Modèle de Bohart - Adams		Modèle de Wang	
		R^2	REQM	R^2	REQM	R^2	REQM
17.4	5.32	**0.9984**	**0.0264**	0.9042	0.1916	0.8099	0.258
34.9	5.32	**0.9992**	**0.02175**	0.8296	0.2445	0.8638	0.2225
52.3	5.32	**0.9977**	**0.03014**	0.8919	0.2068	0.8837	0.2123
34.9	0.532	**0.9959**	**0.0384**	0.9044	0.1868	0.8909	0.1966
34.9	2.032	**0.9973**	**0.0305**	0.8714	0.2086	0.8507	0.2216

D'après ce tableau, on remarque que les valeurs de coefficient de corrélation(R^2) les plus élevées (proche de 1) sont obtenues par le modèle RNA comparativement avec les modèles mathématiques , ainsi que les valeurs minimales de la racine carrée d'erreur quadratique moyenne (REQM) sont obtenues par le modèle neuronale développée. Ces

résultats montrent que le RNA est l'outil robuste et le modèle le plus approprié pour décrire le processus d'adsorption dynamique.

IV.3. Conclusion

La modélisation du système (phénol résine NDA -100) par le RNA donne un excellent vecteur [R^2 , EQM] proche à l'idéalité ce qui prouve que le réseau de neurone artificiel est capable de prédire avec précision la concentration réduite du phénomène d'adsorption dynamique de phénol à l'aide d'une résine NDA-100 .

La comparaison du modèle neuronale que nous avons développés a été faite à l'aide des modèles mathématiques. Les résultats en termes d'erreur et de coefficient de corrélation prouvent que le RNA est le modèle le plus adapté pour prédire l'adsorption en mode continu.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'objectif de notre travail est de modéliser le phénomène de l'adsorption dynamique d'un système adsorbant/adsorbat par une méthode d'intelligence artificiel (RNA).

Le modèle optimale de réseau de neurone artificiel a une architecture de (3-6-1) : { 3 neurones dans la couche d'entrée ; 6 neurones dans la couche cachée et 1 seul neurone dans la couche de sortie} . Un réseau de neurones artificiel de perceptron multicouches (type Feed-forward) a été utilisé avec l'utilisation de l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt .

Les résultats obtenues par RNA présentent un coefficient de corrélation R= 0.99827 et une erreur EQM= 0.025 pour toute la base de données , ce qui montrentlemeilleur accord entre les points de donnéesexpérimentaux et prédits .

Le réseau de neurones artificiels précédemment développé a été comparé à deux modèles mathématiques (modèle de Wang et modèle de Bohart-Adams) pour déterminer le modèle le mieux ajusté pour prédire l'adsorption dynamique .Les résultats en terme erreur statistique (REQM) et le coefficient R^2indiquequele RNA est un des outils puissants et des modèles parfaitement adaptés pour décrire l'adsorption dynamique .Un réseau de neurone artificiel est également capable de simuler plusieurs courbes de persées à la fois par rapport aux modèlesmathématique.

Quelques perspectives peuvent être envisagées dans le futur sont :

- Utilisation d'autres modèles prédictifs intelligents , comme l'ANFIS(Système d'Inférence Flou Neural Network adaptif) pour prédire l'adsorption dynamique .
- Utilisation des plusieurs systèmes à la fois (système complexe).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] :Haddour F. Benkerrou L. Elimination de la tétracycline par adsorption sur un charbon actif préparé à partir d'un mélange de déchets : marc de café et coquilles de noyaux d'abricot .Mémoire de master ,Université A. Mira de Bejaia(2022).

[2]:Chegaar O.k. Djeribiai W. Elimination de polluants organique(phénol) par adsorption sur argile naturel , Mémoire de master ,Université de Echahid Hamma Lakhdar-El Oued(2018).

[3]:El bey A. Etude et modélisation de l'adsorption compétitive .thèse de doctorat ,Université Yahia Farés de Médéa(2021).

[4] :Feddak f. Saïfour K. Utilisation d'une méthode d'intelligence artificielle pour la modélisation d'un procédé de traitement des eaux ,Mémoire de master ,Université Yahia Fares de Médéa(2022).

[5]:Naib N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignons d\'olive modélisation par les plans d'expériences [ressource textuelle, sauf manuscrits] , Mémoire de magister, Université M'hamed Bougara Boumerdes(2007).

[6]:Ibrir, A. Modélisation neuronale et empirique de l'adsorption d'un système multi composants , Mémoire de Master, université de Médéa, Algérie(2017).

[7] :Sediri M. Contribution a la modélisation de l'adsorption dynamique : étude comparative . Thèse de doctorat ,MEDEA: Université Yahia Farès de Médéa. (2017).

[8]:Zhe , X., Jian, g.,& Bing, c. Mathematicallymodelingfixed-bed adsorption in aqueoussystems. Journal of Zhejiang University SCIENCE , A volume 14, 155–176 . Récupéré sur https://link.springer.com/article/10.1631/jzus.A1300029#Equ3(2013).

[9]:Yettou A. Modélisation de l'adsorption multi-composants .Etude comparative .Thèse de doctorat ,Université Yahia Farès de Médéa.(2021)

[10] :Britannica. (2022, 11 ,5). Récupéré sur https://www.britannica.com/biography/Carl-Wilhelm-Scheele

[11] :Dabrowski. Adsorption from theory to practice. P. 08. Consulté le 12 31, 2022. (2001).

[12]:https://www.physchem.chimfak.sfedu.ru/Source/History/Persones/Tsvet.html.

[13] :Bouzid S. Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux Phosphoniums . Thése de doctorat, Université Mohamed Boudiaf d'Oran(2015).

[14]:Meroufel B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des Substances naturelles : Kaolin , racines de Calotropisprocera et noyaux de dattes . Thèse de doctorat, Université de Lorraine(2018)

[15] :D.S. BallantineJr, & E.T. Zellers. (1997). Materials Characterization. Science Direct. Consulté le 2023, sur :https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/physisorption.

[16] :Guesmia S. L'adsorption des colorants (bleu de methylene et chrome iii) sur la bentonite , Mémoire de master, Université Mohamed Khider – Biskra (2015).

[17] :Ali Djebiret M. Contribution à l'étude des échangeurs de chaleur utilisés dans les réfrigérateurs solaires à adsorption .Thèse de doctorat ,Université Mohamed Khider – Biskra(2019).

[18] :Amimeur D. Contribution à l'étude de l'élimination du plomb par coagulation floculation et par adsorption sur charbon actif . Effet de la minéralisation et des paramètres réactionnels . Thèse de doctorat ,Université Mohamed Khider – Biskra(2018).

[19] :Dr. Vikas Jasrotia. Science Motive. Consulté le 01/ 01 /2023, sur https://www.sciencemotive.com/class-12-chemistry/adsorption-and-applications-surface-chemistry/(2020).

[20] :Khaldi C . Boudjeli S Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels ,Mémoire de master, Université Abderrahmane MIRA – BEJAIA (2020).

[21] :Rebouh S. Utilisation des différentes techniques d'intelligence artificielle pour la modélisation du procédé de séparation par adsorption solide-liquide :Etude comparative .Thèse doctorat ,Université Yahia Farés de Médéa(2015).

[22] :Chergui I . Etude de l'adsorption compétitive en monde dynamique sur lit de CAG , mémoire de master , Université SaadDahlab, Blida (2014).

[23] :Bentahar Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines :application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse . Thèse dirigée par Nicolas Marmier, Khalid Draoui,, 42. Nice-Sophia Antipolis, Université de Nice-Sophia Antipolis, france(2016).

[24] :Boukhenfir A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant «vert brillant» sur une argile locale. Mémoire de master, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi(2020)

[25]Hammou S .Gaboussa S . Elimination des polluants organiques par adsorption sur bentonite de Touggourt .Mémoire de master ,Université Echahid Hamma Lakhdar El-Oued(2016)

[26]:Sarrai A . Elimination des composés pharmaceutiques dans les effluents aqueux par un procédé de traitement basé sur le couplage de l'adsorption et les techniques d'oxydation avancée .Thèse De doctorat ,Université de Médéa,(2018)

[27] :Chauveau Romain. Modélisation multi-paramètre du phénomène d'adsorption : détermination du temps de percée des cartouches de masques à gaz (2014).

[28] :Orsikowsky Sanchez, A. Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux appliques a la séparation de gaz caractérisation, modélisation et méthodologie de sélection . 13. Ecole doctorale :Sciences Exactes et leurs applications (ED211) (2019).

[29] :Belaid K. Guenana R . Adsorption du Cuivre (II) par les billes composites (Alginate /Coquille d'œuf . Mémoire de master ,Université A. Mira – Bejaia (2021)

[30] : Aziri S. Utilisation des déchets agro-industriels pour L'élimination du chrome Hexavalent en solution aqueuse . Thèse de Doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tiziouzou, (2018).

[31]:Einekugel-Le-Cocq D. Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulée en pression (P.S.A.) . Université Claude Bernard - Lyon I, Français(2005).

[32] :Roghayeh Y. Qiblawey H., & El-Naas M. Adsorption as a Process for Produced.Doha : Qatar University, Doha.(2020).

[33] :Chaknane B. Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériaux inerte : application à la mobilité et à l'adsorption dynamique . Thèse de doctora. Université Saad Dahleb de Blida, Algérie(2010).

[34] :Chabane L. Etude physico-mécanique des billes gélifiées composites a base de montmorillonites pontées, D'alginate et de polyvinyl alcool : application a l'adsorption dynamique de polluants organiques sur lit fixe . Thèse de doctorat ,Université Saad Dahleb de Blida 1 (2017).

[35] :Oussar, Y. Réseaux d'ondelettes et réseaux de neurones pour la modélisation statique et dynamique de processus . Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie. Paris VI, France(2004)

[36] :Medjili F. Modélisation par Réseaux de Neurones Artificiels (RNA) et commande Prédictive non linéaire d'une station de production d'eau froide .Mémoire de magister .Université Badji Mokhtar– Annaba (2010)

[37] :Pircalabu S. Crash Course: Neural Networks Part 1 — History and Applications. Dans Medium (2022).

[38] :OuldMedjeber M. Zeguai H. Modélisation par réseaux de neurones artificiels et machines à vecteurs supports : Contribution à l'étude de l'influence des descripteurs sur la solubilité de quelques solutés solides dans le CO2 supercritiques ,Mémoire de master ,Université Dr Yahia Farés de Médéa (2018).

[39] :Euldji F . Belaissa B. Prédiction de la toxicité des insecticides par les réseaux de neurones artificiels au moyen des descripteurs sélectionnés par la méthode "stepwise MLR" .Mémoire de master ,Université Dr Yahia Farés de Médéa(2013).

[40] : Makhfi S. Modélisation et simulation du comportement thermomécanique de l'usinage à grande vitesse .Thèse de doctorat en mécanique , Université AbouBakrBelkaïd – Tlemcen(2018).

[41] :Chaibou Algoumaret A. Modélisation de l'émission des gaz issus d'un incinérateur de déchets .Mémoire de master ,Université Dr Yahia Farés de Médéa (2014) .

[42] :Al-ofairi E.M.Y.M. Modélisation de phénomène d'adsorption statique .Mémoire de master ,Université Dr Yahia Farés de Médéa (2021).

[43] :Djebbari W. Modélisation des équilibres liquide-liquide des systèmes ternaires par le modèle RNA-NRTL .Mémoire de master .Université de Mohamed Khider de Biskra (2020).

[44] :Mihoub A .Khaldi O. Modélisation par réseau de neurones et machines à vecteurs supports : Contribution à l'étude de l'adsorption multi-composant(tertiaire) des métaux lourds sur différentes adsorbants .Mémoire de master, Université Yahia Farés de Médéa .

[45] : Minsky, M., Papert, S. Perceptrons : an introduction to computationalgeometry, MIT Press, expanded édition, (1988).

[46] :Laidi M. Etude et modélisation d'un réfrigérateur solaire . Thèse de doctorat ,Université Dr Yahia Farés de Médéa (2013).

[47] : Aichouba Z . Chabouni D. Contribution à la modélisation de l'adsorption multicomposants des polluants organiques sur différents adsorbants par réseau de neurone artificiel .Mémoire de master .Université de Médéa (2018).

[48] :Bourouh M - Kanoun Z. Détection d'intrusions à base des réseaux de neurones et algorithmes génétiques .Mémoire de master , Université Abou BakrBelkaid– Tlemcen(2017).

[49] : Benmouloud W. Toubal B. Modélisation de la tension superficielle des mélanges binaires de liquides ioniques par les méthodes d'intelligence computationnelle .Mémoire de master .Université de Médéa (2019).

[50] :SaidM. Touati Z. Modélisation de la masse volumique des mélanges binaires de liquides ioniques a l'aide de techniques informatiques intelligentes .Mémoire de master ,Université Yahia Farés de Médéa(2020).

[51] : Khaouane L. Etude et modélisation de la biosynthèse des antibiotiques a partir de différentes souches productrices - cas de pleuromutiline .Thèse de doctorat .Université Yahia Farés de Médéa(2013).

[52] :Si-Moussa C. Modélisation des équilibres de phases a pressions élevées par les réseaux de neurones artificiels .Thèse de doctorat en génie chimique. Ecole Nationale Supérieure Polytechnique. Alger(2009).

[53] :Cherif, A. Réseaux de neurones, SVM et approches locales pour la prévision des séries temporelles. Thèse de doctorat, Université Fançois Rabelais de Tours, France(2013).

[54] :LeCun Y. Une procédure d'apprentissage pour réseau à seuil asymétrique , Cognitiva 85, Paris, France(4-7 Juin 1985).

[55] :Aissat R . Nouar M . Mise en œuvre de réseaux de neurones pour la modélisation de l'adsorption multi-composants de quelques colorants sur différents adsorbants .Mémoire de master . Université Yahia Farès De Médéa(2018).

[56] :Djellal A. Baitaoui M. Modélisation de l'adsorption statique des métaux lourds par réseaux de neurones artificiels .Mémoire de master .Université Dr. Yahia Farèsde Médéa (2013).

[57] :Ammi Y. Modélisation des phénomènes de transport lors d'osmose inverse .Thèse de doctorat .Université Yahia Farès de Médéa(2016).

[58] :Ghalem N. Etude comparative et modélisation des propriétés thermo-physicochimiques de quelques gaz a pollution atmosphérique et leurs substituants non polluants . Thèse de doctorat , Université de Blida 1 (2020).

[59] :Benmerak W. Zahraoui F. Modélisation du vieillissement lors de la filtration membranaire .Mémoire de master .Université Yahia Farès de Médéa(2022).

[60] : Benrekia S . Boulanouar D. Modélisation de l'effet de l'adsorption sur la rétention des produits pharmaceutiques lors de nanofiltration et d'osmose inverse .Mémoire de master .Université Yahia Farès de Médéa(2022).

[61] :Khaldi A. Souihel T. Modélisation de la rétention des rejets pharmaceutiques lors d'osmose inverse et nanofiltration .Mémoire de master .Université Yahia Farés de Médéa(2016).

[62] :Bouadda M. Gasmi S. Modélisation de la capacité calorifique des mélanges binaires de liquides ioniques a l'aide des techniques informatiques intelligentes .Mémoire de master .Université Yahia Farès de Médéa (2020).

[63] : B.C. Pan [a,b,*], F.W. Meng[a], X.Q. Chen [a], B.J. Pan [a], X.T. Li [a], W.M. Zhang [a], X. Zhang [a], J.L. Chen [a,b], Q.X. Zhang [a,b], Y. Sun [c]. Application of an effective method in predictingbreakthroughcurves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent , Journal of HazardousMaterials B124(2005).

ANNEXE

ELSEVIER

Journal of Hazardous Materials B124 (2005) 74–80

Journal of Hazardous Materials

www.elsevier.com/locate/jhazmat

Application of an effective method in predicting breakthrough curves of fixed-bed adsorption onto resin adsorbent

B.C. Pan [a,b,*], F.W. Meng [a], X.Q. Chen [a], B.J. Pan [a], X.T. Li [a], W.M. Zhang [a], X. Zhang [a], J.L. Chen [a,b], Q.X. Zhang [a,b], Y. Sun [c]

[a] *School of the Environment, and State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Nanjing University, Nanjing 210093, PR China*
[b] *Research Center for Engineering Technology of Organic Pollutant Control and Resources Reuse in Jiangsu Province, Nanjing 210038, PR China*
[c] *School of the Environment, Nanjing University, PR China*

Received 2 November 2004; received in revised form 25 February 2005; accepted 24 March 2005
Available online 21 June 2005

Abstract

Removal of many organic pollutants including phenolic compounds from industrial wastewater can always be achieved by fixed-bed adsorption onto the polymeric resin adsorbent, and the relevant breakthrough curves would provide much valuable information to help to design a fixed-bed adsorption process in field application. In the present study, a model developed based on the constant-pattern wave approach theory and the Freundlich model was adopted to describe the breakthrough curves of phenol and *p*-nitrophenol adsorption onto a macroreticular resin adsorbent NDA-100 from aqueous solution. Column experiments were performed at different conditions to verify the model and the results proved that the model would describe the breakthrough curves well. Effect of the operation parameters on breakthrough curves was also discussed to get helpful information in choosing the adsorption process.
© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Phenol; Fixed-bed adsorption; Breakthrough curve; Mathematical model; Resin adsorbent

1. Introduction

Fixed-bed adsorption process has been widely used to remove many organic pollutants including phenolic compounds from industrial wastewater, and the relevant breakthrough curves for a specific adsorption process are essential when determining the operating parameters such as feed flow rate and aspect ratio [1–6]. Although many models were developed to predict the breakthrough curve, most of them are sophisticated and need many parameters determined by serial independent batch kinetic tests or estimated by suitable correlations [7–12]. Hence, a model without tedious tests or mathematical calculations is needed to predict the breakthrough curve.

In the present study, an effective method based on combining the constant-pattern wave approach theory and the Freundlich model was used to determine the breakthrough curve of a fixed-bed adsorption system. A macroreticular polymeric resin adsorbent NDA-100 was selected as adsorbent for its wide use in theoretical study and field application [13,14], and phenol and *p*-nitrophenol were selected as adsorbates due to their frequent appearance in industrial wastewater [15–17]. The adsorption isotherms of both phenolic compounds onto resin NDA-100 were obtained to help to develop the model. Column experimental results obtained at different test conditions proved the validity of the model well.

2. Model [18,19]

Here, we consider an aqueous solution containing organic pollutant fed to the top of a column packed with resin particles randomly. The governing equation for predicting column dynamics is [20]:

$$\varepsilon\frac{\partial C}{\partial t} + u_0\varepsilon\frac{\partial C}{\partial z} + \rho\frac{\partial q}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

* Corresponding author. Tel.: +86 25 83231724; fax: +86 25 83707304.
E-mail address: bcpan@nju.edu.cn (B.C. Pan).

0304-3894/$ – see front matter © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.jhazmat.2005.03.052

Nomenclature

a	mass-transfer area per unit volume of the bed (m^2/m^3)
C	phenols concentration in the mobile phase (mmol/L)
C_F	feed phenols concentration in the mobile phase (mmol/L)
C^*	equilibrium phenols concentration in the mobile phase (mmol/L)
d_p	resin particle diameter (m)
D	molecular diffusion coefficient of phenols in water (m^2/h)
K_F	Freundlich model parameter (m^{3n} mol^{1-n}/kg)
K_1	Langmuir model parameter (m^3/mol)
k_L	individual liquid-phase mass-transfer coefficient (m/h)
K_L	overall liquid-phase mass-transfer coefficient (m/h)
K_La	the volumetric coefficients in the liquid-phase (h^{-1})
L	bed height (cm)
L/R	aspect ratio
n	Freundlich model parameter
q_m	Langmuir model parameter (mmol/g)
q	phenols concentration in the stationary phase (mmol/g dry resin)
q^*	phenols concentration in the stationary phase equilibrium with C* (mmol/g dry resin)
q_F	phenols concentration in the stationary phase equilibrium with C_F (mmol/g dry resin)
Q	volumetric flow rate (mL/h)
R	the inside diameter of glass column (cm)
t	time (h)
T	solution temperature (K)
$t_{1/2}$	half time at $x = 1/2$ (h)
u_0	interstitial fluid velocity (cm/h)
μ	carrier fluid viscosity (kg/m h)
u_c	concentration wave velocity (cm/h)
V	the volume of solution (L)
W	the weight of dry resin (g)
x	the normalized effluent concentration, $x = C/C_F$
z	the distance from the inlet of mobile phase (m)
ε	void fraction of bed
ρ	resin bed density (g/L)
ρ_L	carrier fluid density (kg/m^3)
τ	adjusted time (h)
$\tau_{1/2}$	half adjusted time at $x = 1/2$ (h)

where ε is the bed void fraction, t is the contact time, u_0 is the interstitial flow rate, z is the distance from the inlet of the bed, ρ is the bed density, C and q are the adsorbate concentration in the liquid and solid phases, respectively. Eq. (1) is the unsteady-state mass balance for the adsorbate.

The adsorption rate can be described by the linear driving force model in terms of the overall liquid-phase mass-transfer coefficient [21]:

$$\rho\frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon K_L a(C - C^*) \tag{2}$$

where K_L is the overall liquid-phase mass-transfer coefficient, a is the contact area per unit volume of the bed, K_La can be called as the volumetric coefficients in the liquid-phase, and C^* is the liquid-phase concentration in equilibrium. The adsorption isotherm related the liquid- and solid-phase concentrations at equilibrium:

$$C^* = f(q) \quad or \quad q^* = g(C) \tag{3}$$

In the terms of the constant-pattern wave approach theory [22], the waves move at a constant flow velocity, u_c. Then the liquid-phase concentration can be expressed as a unique function of the adjusted time τ, defined as:

$$\tau = t - \frac{z}{u_c} \tag{4}$$

Substituting Eq. (4) into Eq. (1) leads to:

$$\left(1 - \frac{u_0}{u_c}\right)\frac{dC}{d\tau} + \frac{\rho}{\varepsilon}\frac{dq}{d\tau} = 0 \tag{5}$$

which can be integrated as:

$$\int_0^C \left(1 - \frac{u_0}{u_c}\right)\frac{dC}{d\tau} + \int_0^q \frac{\rho}{\varepsilon}\frac{dq}{d\tau} = 0 \quad \text{or}$$

$$\left(1 - \frac{u_0}{u_c}\right)C + \frac{\rho}{\varepsilon}q = 0 \tag{6}$$

Because the boundary condition $q = q_F$ at $C = C_F$ is satisfied all the time, the following equation is also valid:

$$\left(1 - \frac{u_0}{u_c}\right)C_F + \frac{\rho}{\varepsilon}q_F = 0 \tag{7}$$

where C_F is the feed adsorbate concentration in the liquid-phase and q_F is its associated equilibrium concentration in solid-phase.

Combining Eqs. (6) and (7) leads to:

$$\frac{q}{q_F} = \frac{C}{C_F}. \tag{8}$$

This is the keystone for deriving the breakthrough curves of fixed-bed adsorption process. The adsorption rate expressed in terms of the adjusted time is:

$$\rho\frac{dq}{d\tau} = \varepsilon K_L a\left(C - C^*\right) \tag{9}$$

Combining Eqs. (3), (8) and (9), we obtain:

$$\frac{\rho q_F}{C_F}\frac{dC}{d\tau} = \varepsilon K_L a\left[C - f\left(q_F\frac{C}{C_F}\right)\right] \tag{10}$$

This can be rearranged and integrated with the following boundary condition $C = C_{F/2}$ at $\tau = \tau_{1/2}$,

$$\int_{C_{F/2}}^{C} \frac{1}{C - g(q_F C/C_F)} dC = \int_{\tau_{1/2}}^{\tau} \varepsilon K_L a \frac{C_F}{\rho q_F} d\tau \quad (11)$$

where $\tau_{1/2}$ is the adjusted time when the effluent adsorbate concentration reaches half of the feed concentration. Assuming $K_L a$ is constant, Eq. (11) becomes:

$$\tau = \tau_{1/2} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_{F/2}}^{C} \frac{1}{C - g(q_F C/C_F)} dC. \quad (12)$$

Since $\tau - \tau_{1/2} = (t - (z/u_c)) - (t_{1/2} - (z/u_c)) = t - t_{1/2}$ from Eq. (4), the breakthrough curves at $z = L$ can be calculated by the following equation:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F} \int_{C_{F/2}}^{C} \frac{1}{C - g(q_F C/C_F)} dC. \quad (13)$$

3. Experimental

3.1. Materials

The macroreticular resin adsorbent NDA-100 was provided kindly by Langfang Electrical Resin Co. Ltd., Hebei Province, China. The resin particles were extracted with ethanol for 8 h in a Soxlet apparatus and vacuum desiccated at 325 K to constant weight, followed by storage in a sealed bottle for later use. Physiochemical properties of the adsorbent are presented in Table 1.

Phenol and *p*-nitrophenol used in this study are of analytical grade and were purchased from Shanghai reagent station. Their concentrations in aqueous solution were determined by an UV spectrometer (Heλ10SβUnicam, British) at 270 and 318 nm, respectively.

3.2. Batch adsorption runs

First, 0.250 g resin samples were added to several 250 mL sealed flasks, a 100-mL aqueous solution containing known concentration of phenols was then added into each flask.

Table 1
Physiochemical properties of resin NDA-100 [23]

Matrix structure	Polystyrene
Crosslink density (%)	>40
BET surface area (m^2/g)	721.5
Macropore volume (cm^3/g)	0.36
Mesopore volume (cm^3/g)	0.028
Micropore volume (cm^3/g)	0.42
Particle size d_p (mm)	0.7–0.8
Particle density ρ (g/L)	321.9

Afterwards, the flasks were shaken at 200 rpm and the desired temperature in a G 25 model incubator shaker with thermostat (New Brunswick Scientific Co., Inc.) for 24 h to attain equilibrium. The amounts of phenolic compounds adsorbed by resin particles were calculated by the mass balance relation:

$$q_F = (C_F - C^*) \times \frac{V}{W} \quad (14)$$

where V is the volume of solution, W is the weight of dry resin.

3.3. Column adsorption experiments

Fixed-bed adsorption runs were carried out in glass columns with inside diameter of 1.48, 1.06 and 1.92 cm, respectively, and length of 20 cm. Every column was packed with a water jacket to maintain a desired constant operation temperature. The solution with known contents of phenol or *p*-nitrophenol was fed to the top of the column at a desired flow rate regulated by a constant-speed pump. The effluent samples were collected at intervals and analyzed spectrometrically. The experimental conditions are listed in Table 2.

4. Results and discussion

4.1. Adsorption isotherm

The isotherms of phenol and *p*-nitrophenol onto resin NDA-100 at natural pH (shown in Fig. 1) were described by Langmuir and Freundlich model, respectively.

$$q = \frac{K_1 q_m C}{1 + K_1 C} \quad (15)$$

$$q = K_F C^{1/n} \quad (16)$$

where q_m is the monolayer sorption capacity and K_1 is the Langmuir constant, K_F and n are Freundlich constants.

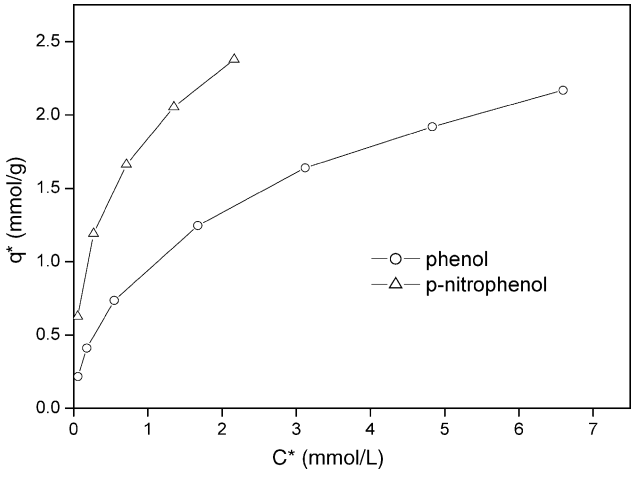


Fig. 1. Adsorption isotherms of phenol and *p*-nitrophenol onto resin NDA-100 at 298 K.

Table 2
Experimental conditions for column tests

Experiment conditions	Phenol									*p*-Nitrophenol		
	Run 1			Run 2		Run 3	Run 4	Run 5		Run 6		
Flow rate (cm/h)	**17.4**	**34.9**	**52.3**	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	34.9	**17.4**	**34.9**	**52.3**
Concentration of feed solution (mmol/L)	5.32	5.32	5.32	**0.53**	**2.13**	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32	5.32
Bed depth (cm)	5.71	5.71	5.71	5.71	5.71	**2.86**	5.71	3.41	11.02	5.71	5.71	5.71
temperature (K)	298	298	298	298	298	298	**313**	298	298	298	298	298
Aspect ratio	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	3.88	**1.77**	**10.32**	3.88	3.88	3.88
Bed void fraction ε (%)	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31	14.31
Bed density ρ (g/L)	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9	321.9
$t_{1/2}$ (h)												
Experimental	37.21	18.24	12.11	70.12	33.05	9.15	16.65	18.5	18.1	57.71	27.22	18.19
Calculated	37.43	18.47	12.16	70.64	33.27	9.61	16.87	19.01	18.17	55.69	27.81	18.4
$K_L a$ (h^{-1})	138.7	175.1	232.6	108.5	129.9	163.8	138.1	152.1	137.7	407.4	522.6	630.8

Parameters were determined from non-linear regression of experimental data and the results are shown in Table 3. It can be seen that the Freundlich model gives more satisfactory fit to the experimental results. Additionally, *p*-nitrophenol is more hydrophobic (the water solubility of phenol and *p*-nitrophenol is 9.3 and 1.4 g/100 g H_2O at 298 K, respectively) and loaded on the resin more easily than phenol. The result is consistent with the conclusion in literature that high hydrophobicity was found favorable to the adsorption of organic compounds onto non-polar and moderate polar polymeric adsorbents from aqueous solutions [24].

4.2. Breakthrough dynamics

We combine Eq. (13) with (16) and obtain:

$$t = t_{1/2} + \frac{\rho q_F}{\varepsilon K_L a C_F}\left[\ln 2x - \frac{1}{n-1}\ln\frac{1-x^{n-1}}{1-(2)^{1-n}}\right] \quad (17)$$

where x is the normalized effluent concentration ($x = C/C_F$). The applicability of Eq. (17) is justified by the liner plot as shown in Fig. 2. The value of $t_{1/2}$ and $K_L a$ determined from the intercept and slope of the $[\ln 2x - (1/n-1)\ln(1 - x^{n-1}/1-(2)^{1-n})]$ versus t curve are listed in Table 2.

The experimental and predicted breakthrough curves calculated by Eq. (17) are shown in Fig. 3 and other figures. The results imply the above-described model can predict phenol and *p*-nitrophenol adsorption from aqueous solution on resin NDA-100 satisfactorily. Larger values of $t_{1/2}$ and $K_L a$ for *p*-nitrophenol than phenol may be related to their different adsorption capacity and hydrophobicity.

Table 3
Parameters for Langmuir and Freundlich model

Adsorbate		Freundlich			Langmuir		
	T (K)	K_F	n	R^2	K_1	q_m	R^2
Phenol	298	0.920	2.049	0.9957	0.190	2.213	0.9793
	313	0.703	1.908	0.9969	0.336	1.467	0.9767
p-Nitrophenol	298	1.845	2.752	0.9977	0.377	1.014	0.9867

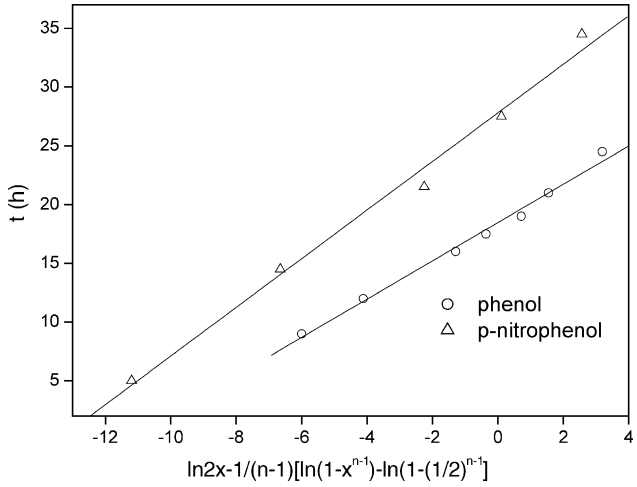


Fig. 2. Validity of the model based on the constant-pattern wave approach theory and the Freundlich model (T = 298 K, U_0 = 34.9 cm/h, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

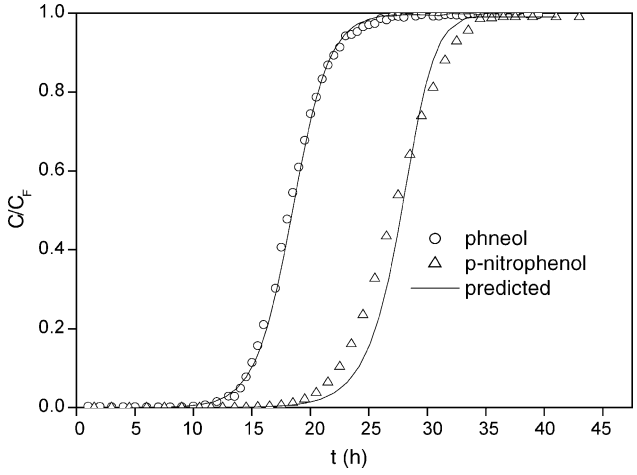


Fig. 3. Breakthrough curves of phenol and *p*-nitrophenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, U_0 = 34.9 cm/h, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

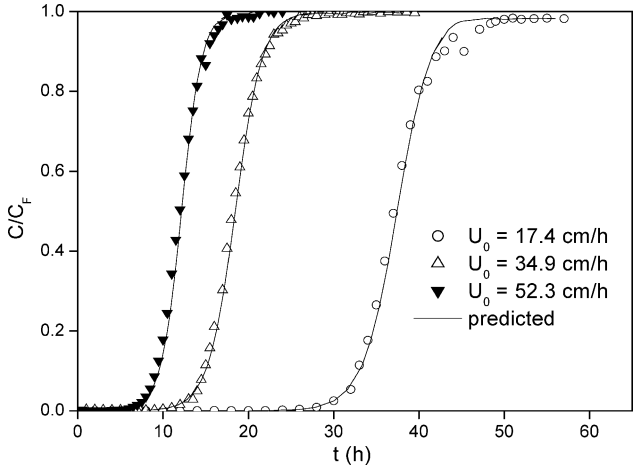


Fig. 4. Effect of feed flow rate on the breakthrough curve of phenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

4.3. Effect of feed flow rate and feed concentration

Figs. 4 and 5 show the breakthrough curves at different feed flow rate. The influence of feed flow rate on the half breakthrough time ($t_{1/2}$) and $K_L a$ is shown in Figs. 6 and 7, indicating a good linear dependence. $t_{1/2}$ decreases and $K_L a$ increases with increasing feed flow rate, which is consistent with conclusion that $K_L a$ varied linearly with the feed flow rate [18].

Fig. 8 shows the breakthrough curves at different feed concentrations. The $t_{1/2}$ values decrease with increasing C_F, on the other hand, $K_L a$ increases slightly with increasing C_F. This means the breakthrough curve is steeper at higher C_F. It is likely that the driving force of mass-transfer in the liquid-film is enhanced when C_F increased. Su-Hsia Lin et al. also found the similar tendency while studying column adsorption of acid dye onto pristine and acid-activated clays [25]. The

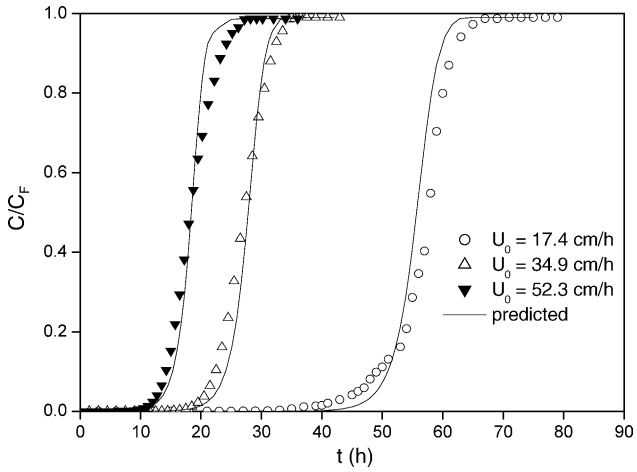


Fig. 5. Effect of feed flow rate on the breakthrough curve of *p*-nitrophenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

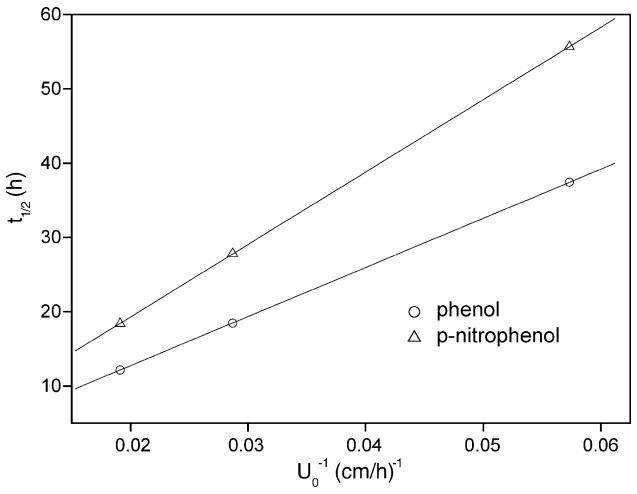


Fig. 6. Effect of feed flow rate on the breakthrough half time $t_{1/2}$ (T = 298 K, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin, U_0 = 17.4, 34.9 and 52.3 cm/h, respectively).

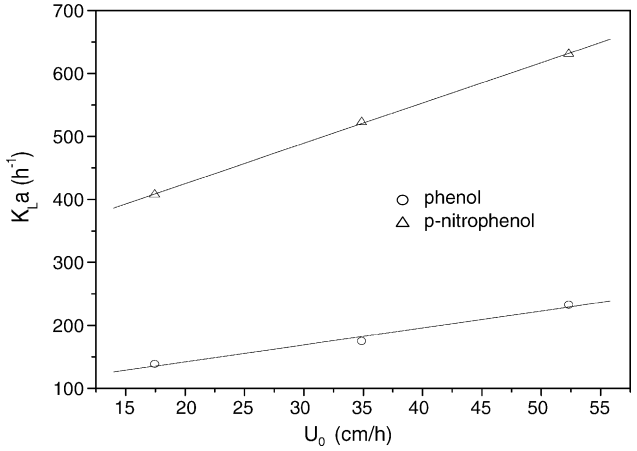


Fig. 7. Effect of feed flow rate on the volumetric liquid-phase coefficients $K_L a$ (T = 298 K, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin, U_0 = 17.4, 34.9 and 52.3 cm/h, respectively).

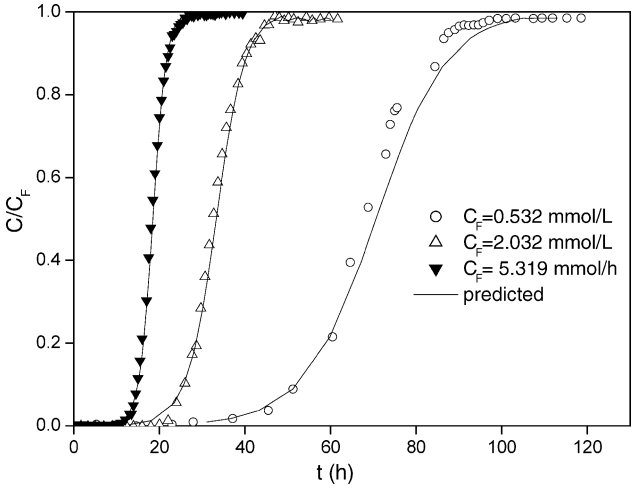


Fig. 8. Effect of feed concentration on the breakthrough curve of phenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, U_0 = 34.9 cm/h, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

distribution of solute adsorbed in the resin may be determined by intraparticle diffusion rate of the solute into the matrix, which depends on the concentration gradient of solute and the resin porosity. When the C_F increases, the higher initial flux results in the solute shooting deep into the interior matrix [26], and the adsorption sites within the micropore of resin could be occupied adequately, which leads to the higher adsorption capacity at larger C_F.

4.4. Effect of bed height, temperature and aspect ratio

As shown in Fig. 9, the $t_{1/2}$ value is roughly proportional to the bed height at a given U_0. On the other hand, increasing bed height has little effect on the $K_L a$. This observation agrees with previous result for the sorption of phenols onto surfactant-modified montmorillonite in column systems [19].

The effect of the temperature and aspect ratio on the experimental and predicted breakthrough curves is shown in Figs. 10 and 11, respectively. The values of $t_{1/2}$ and $K_L a$ decrease with increasing temperature because the adsorption of phenols onto resin NDA-100 can be considered as physical adsorption, and the adsorption capacity decreases with increasing temperature [27]. Different aspect ratios at given amount of resin adsorbent have little effect on the breakthrough curves in the current study (Fig. 11), indicating that a too large value of aspect ratio is not essential when designing adsorption process in field application.

Many correlations were developed to express the Sherwood number as a function of the Reynolds number and Schmidt number, among of which the following one always gives a satisfactory prediction of the individual liquid-film mass-transfer coefficient in column adsorption experiment [28]:

$$\mathrm{Sh} = (2 + 0.644\mathrm{Re}^{1/2}\mathrm{Sc}^{1/3})[1 + 1.5(1 - \varepsilon)] \quad (18)$$

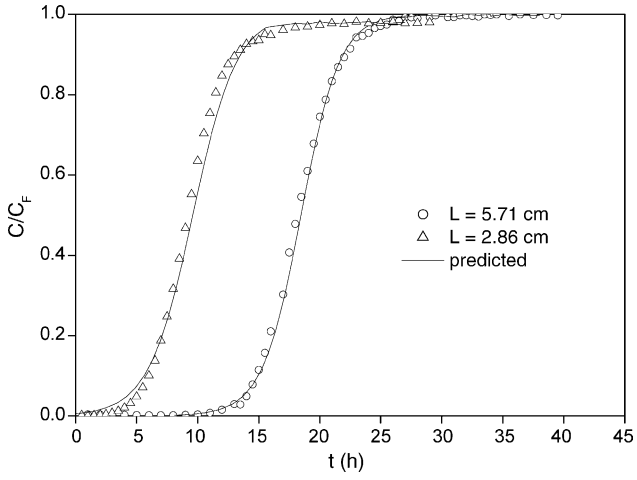


Fig. 9. Effect of bed height on the breakthrough curve of phenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, U_0 = 34.9 cm/h, C_F = 5.32 mmol/L, L/R = 3.88, 3 g resin).

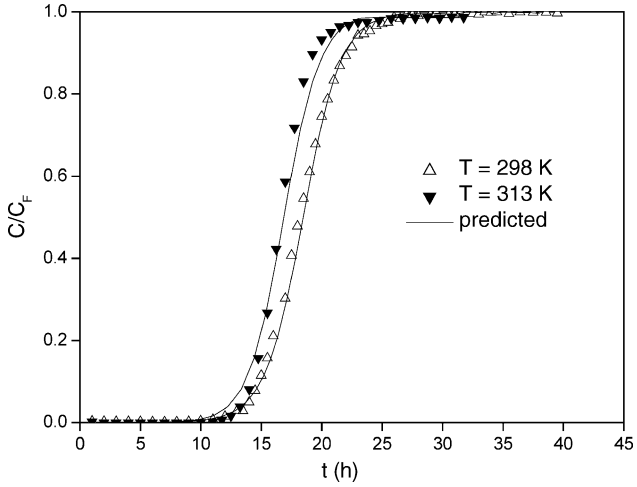


Fig. 10. Effect of temperature on the breakthrough curve of phenol adsorption onto resin NDA-100 (U_0 = 34.9 cm/h, C_F = 5.32 mmol/L, L = 5.71 cm, L/R = 3.88, 3 g resin).

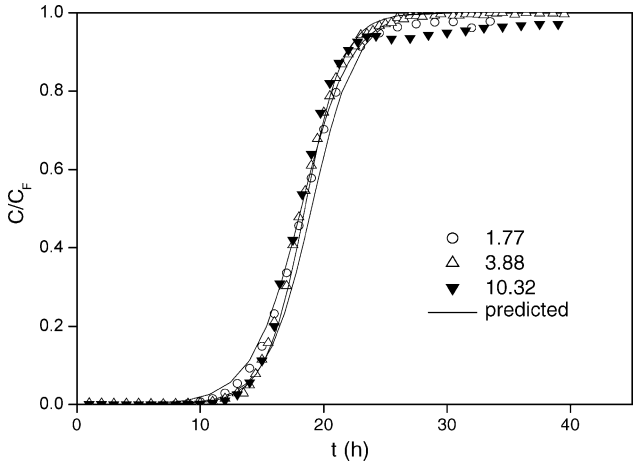


Fig. 11. Effect of aspect ratio on the breakthrough curve of phenol adsorption onto resin NDA-100 (T = 298 K, Q = 60mL/h, C_F = 5.32 mmol/L, 3 g resin).

where

$$\mathrm{Sh} = \frac{d_p k_L}{D} \quad \mathrm{Re} = \frac{\rho_L u_0 \varepsilon d_p}{D} \quad \mathrm{Sc} = \frac{\mu}{\rho_L D}$$

Determining k_L from Eq. (18) and calculating the mass-transfer area per unit bed volume by $a = 6(1 - \varepsilon)/d_p$, we found that the volumetric mass-transfer coefficients based on the liquid-film diffusion model are higher than those from the experimental breakthrough curves. For example, the calculated $k_L a$ is equal to 208.3 h^{-1} for column test run 3 while the experimental $K_L a$ is 163.8 h^{-1}. It implies that the solid-phase mass-transfer resistance does exist and play a certain role in the breakthrough curve.

5. Conclusions

A model based on the constant-pattern wave approach theory and the Freundlich model was used to predict the

breakthrough curves of phenol and *p*-nitrophenol adsorption onto resin NDA-100 at different test conditions. Batch column runs indicate it would predict the breakthrough curves satisfactorily.

Two important parameters ($t_{1/2}$ and $K_L a$) in the above-mentioned model can be directly read from the intercept and slope of the $[\ln 2x - (1/n-1)\ln(1-x^{n-1}/1-(2)^{1-n})]$ versus t curve, and they are related directly to the operating parameters such as the feed flow rate, feed concentration, temperature and bed height. It can be observed that the value of $K_L a$ increases and $t_{1/2}$ decreases linearly with the feed flow rate, and $t_{1/2}$ is roughly proportional to the bed height while $K_L a$ would keep identical.

References

[1] Q.L. Zhang, K.T. Chuang, Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin, Adv. Environ. Res. 5 (2001) 251–258.

[2] S. Rengaraj, K.H. Yeon, Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins, J. Hazard. Mater. 87 (2001) 273–287.

[3] C.A. Grande, M. Otero, Adsorption of salicylic acid onto polymeric adsorbents and activated charcoal, React. Funct. Polym. 60 (2004) 203–213.

[4] S. Karcher, A. Kornmüller, Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters, Water Res. 36 (2002) 4717–4724.

[5] Z.Y. Xu, Q.X. Zhang, et al., Adsorption of naphthalene derivatives on different macroporous polymeric adsorbents, Chemosphere 35 (1997) 2269–2276.

[6] S.H. Lin, C.Y. Huang, Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins, J. Hazard. Mater. A 70 (1999) 21–37.

[7] M. Lehmann, A.I. Zouboulis, Modeling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-bed, Environ. Pollut. 113 (2001) 121–128.

[8] G.H. Xiu, P. Li, Prediction of breakthrough curves for adsorption of lead (II) on activated carbon fibers in a fixed bed, Carbon 38 (2000) 975–981.

[9] W.T. Tsai, C.Y. Chang, Adsorption properties and breakthrough model of 1,1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons, J. Hazard. Mater. 69 (1999) 53–66.

[10] D. Chatzopoulos, A. Varma, Aqueous-phase adsorption and desorption of toluene in activated carbon fixed beds: experiments and model, Chem. Eng. Sci. 50 (1995) 127–141.

[11] A.J. Slaney, R. Bhamidimarri, Adsorption of pentachlorophenol (PCP) by activated carbon in fixed beds: application of homogeneous surface diffusion model, Water Sci. Technol. 38 (1998) 227–235.

[12] A. Wolborska, P. pustelnik, A simple method for determination of the breakthrough time of an adsorption layer, Water Res. 30 (1996) 2643–2650.

[13] Z.Y. Xu, Q.X. Zhang, et al., Applications of porous resin sorbents in industrial wastewater treatment and resource recovery, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 33 (2003) 363–389.

[14] R.X. Wei, J.L. Chen, et al., Study of adsorption of lipoic acid on three types of resin, React. Funct. Polym. 59 (2004) 243–252.

[15] P. Kanekar, S. Sarnaik, Microbial technology for management of phenol bearing dyestuff wastewater, Water Sci. Technol. 33 (1996) 47–51.

[16] A.D. Annibale, R. Casa, Lentinula edodes removes phenols from olive-mill wastewater: impact on durum wheat (Triticum durum Desf.) germinability, Chemosphere 54 (2004) 887–894.

[17] G.I. García, P.R. Jiménez Peña, Removal of phenol compounds from olive mill wastewater using *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* and *Geotrichum candidum*, Process Biochem. 35 (2000) 751–758.

[18] J.M. Chern, Y.W. Chien, Adsorption of nitrophenol onto activated carbon: isotherms and breakthrough curves, Water Res. 36 (2002) 647–655.

[19] R.S. Juang, S.H. Lin, Sorption of phenols from water in column systems using surfactant-modified montmorillonite, J. Colloid Interf. Sci. 269 (2004) 46–52.

[20] Z.H. Ye, Base of Sorption Separation Process, Chemistry Industry Press, Beijing, 1988.

[21] T. Sherwood, R. Pigford, Mass Transfer, McGraw-Hill, NewYork, 1975.

[22] J.M. Chern, S.N. Huang, Study of non-linear wave propagation theory. 1. Dye adsorption by activated carbon, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 253–257.

[23] B.C. Pan, Y. Xiong, et al., Adsorption of aromatic acids on an aminated hypercrosslinked macroporous polyer, React. Funct. Polym. 53 (2002) 63–72.

[24] A.M. Li, Q.X. Zhang, et al., Adsorption of compounds from aqueous solution by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent, Chemosphere 47 (2002) 981–989.

[25] S.H. Lin, R.S. Juang, Adsorption of acid dye from water onto pristine and acid-activated clays in fixed beds, J. Hazard. Mater. B 113 (2004) 195–200.

[26] R.S. Juang, J.Y. Shiau, Adsorption isotherms of phenols from water onto macroreticular resins, J. Hazard. Mater. 70 (1999) 171–183.

[27] A.M. Li, Q.X. Zhang, et al., Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4, React. Funct. Polym. 49 (2001) 225–233.

[28] P.V. Roberts, P. Cornal, External mass-transfer rate in fixed-bed adsorption, J. Environ. Eng. Div. ASCE 111 (1985) 891–905.