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

UNIVERSITÉ YAHIA FARÈS DE MÉDÉA

Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés et Environnement
Laboratoire de Biomatériaux et Phénomènes de Transport (LBMPT)

THESE DE DOCTORAT

Présentée par :

M^me^ Haziya BOUARAR

Ingénieur en Génie des Procédés : Université de Médéa, Algérie

Magister en Génie Mécanique : Université de Médéa, Algérie

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

Thème

Modélisation de l'élimination des métaux lourds par adsorption sur différents supports.

Soutenue le, 13 /06 /2024 devant le jury composé de :

Mme R. YOUS	MCA (U. Médéa)	Présidente
Mr Y. KERCHICH	Professeur (ENP. Alger)	Examinateur
Mr A. AZIZI	MCA (U. Laghouat)	Examinateur
Mme O. BENHABILES	MRA (UDES - CDER)	Examinatrice
Mme H. CHERIFI	Professeur (U. Médéa)	Directeur de thèse
Mr M. BOUHEDDA	Professeur (U. Médéa)	Co-directeur de thèse

Dédicaces

***A** mes chers parents,*

***A** mon mari,*

***A** mes enfants : Mohamed Amine, Wissal et Rania*

***A** mes sœurs et mes frères,*

***A** toute ma famille,*

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

Remerciements

Avant tout, nous tenons à remercier Dieu le tout puissant pour nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Tout d'abord, parce qu'elle le mérite vraiment, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Madame ***Hakima Cherifi****, Professeur à l'UYF de Médéa, qui m'a guidé avec grande patience tout au long de l'élaboration de ce travail, pour sa gentillesse et sa compréhension, pour ses précieuses aides qui ont judicieusement éclairé mon chemin vers l'aboutissement et la réussite à la concrétisation de ma thèse de Doctorat.*

Je tiens aussi à exprimer ma gratitude et mes sincères remerciements à mon codirecteur de thèse, Monsieur ***Mounir Bouhedda****, Professeur à l'UYF de Médéa, qui m'a guidé et travaillé avec grande patience tout au long du chemin d'élaboration de ce travail, et pour ses orientations qui ont éclairé mon chemin vers la réussite dans ma thèse de Doctorat.*

J'exprime ma profonde gratitude à Madame ***Radhia Yous,*** *Maître de Conférences à l'UYF de Médéa pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements s'adressent aussi aux membres du jury Monsieur* ***Yacine Kerchiche****, Professeur à l'ENP, Alger, Monsieur* ***Ahmed Azizi****, Maître de Conférences à l'U de Laghouat et Madame* ***Ouassila Benhabilles****, Maître de recherche à l'UDES, Tipaza.*

Je suis profondément gratitude au Madame ***Razika Khalladi****, Maître de Conférences à l'UYF de Médéa, de m'avoir donné ses remarques et ses conseils précieux, ses accompagnements et ses éclairages techniques. Je lui dois mes sincères remerciements.*

Que toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation et à la mise au point de ce travail, que tous ceux qui m'ont aidée et soutenue trouvent ici leur témoignage de ma reconnaissance.

Enfin, que tous les enseignants qui ont contribué à ma formation, du cycle primaire, collège, secondaire et universitaire, trouvent ici l'expression de mon éternelle reconnaissance.

ملخص

نمذجة إزالة المعادن الثقيلة عن طريق الامتزاز على دعامات مختلفة

في هذه الدراسة، تم نمذجة عملية الإمتزاز للنيكل والرصاص على الوسائط الطبيعية وتحديدا البنتونيت والفحم المنشط باستخدام الشبكة العصبية الاصطناعية.(RNA)

وكان الهدف الأساسي هو قياس كفاءة امتصاص المعدن الممتص، تم التحقق من صحة النموذج المطور.(RNA) لتقييم فعالتيه في التنبؤ بمجموعة البيانات التجريبية للنيكل والرصاص، الخطأ المربعي المتوسطي (EQM) قد حسب بمقدار $3.72 \text{ x} 10^{-4}$ ، مما يشير إلى نموذج دقيق للغاية بالإضافة إلى ذلك، تم استخدام الشبكة العصبية الاصطناعية للتنبؤ بتأثير عدة عوامل بما في ذلك قيمة الحموضة، وقت الاتصال، التركيز الأولي للمعدن، درجة الحرارة، المادة وتركيز الامتصاص على إمتزاز هذه المعادن باستخدام الممتزات المختلفة.

تم إنشاء الشبكة .(RNA) بشكل جيد وتحسينها باستخدام طوبولوجيا 1-10-6، تم تقييم أداء النموذج باستخدام بيانات الاختبار، والتي أظهرت معاملات ارتباط عالية (R^2) البالغة 0.99443 و0.99439 لبيانات التحقق والاختبار على التوالي.

تشير هذه النتائج إلى قوة ودقة نموذج .(RNA) في التنبؤ بسلوك الإمتزاز للنيكل والرصاص على البنتونيت والفحم المنشط.

الكلمات المفتاحية: الإمتزاز، البنتونيت، الفحم المنشط، تصميم، النيكل الرصاص، تنبؤ، الشبكة العصبية الاصطناعية (RNA).

Résumé

Modélisation de l'élimination des métaux lourds par adsorption sur différents supports

Dans cette étude, le processus d'adsorption du nickel et du plomb sur des supports naturels, spécifiquement la bentonite et le charbon activé, a été modélisé à l'aide d'un réseau de neurones artificiels (RNA).

L'objectif principal était de quantifier le rendement d'adsorption du métal adsorbé. Le modèle RNA développé a été validé pour évaluer son efficacité dans la prédiction des ensembles de données expérimentales pour le nickel et le plomb, l'erreur quadratique moyenne (EQM) du modèle a été calculée à $3{,}72 \times 10^{-4}$, indiquant un modèle très précis. De plus, le RNA entraîné a été utilisé pour prédire l'influence de plusieurs paramètres, y compris le pH, le temps de contact, la concentration initiale en métal, la température, le matériau et la concentration de l'adsorbant, sur l'adsorption de ces métaux en utilisant les deux adsorbants différents. Le RNA a été bien construit et optimisé en utilisant une topologie 6-10-1.

Les performances du modèle ont été évaluées en utilisant des données de test, qui ont montré des coefficients de corrélation élevés pour les valeurs de (R^2) de 0,99430 et 0,99439 pour les données de validation et de test respectivement. Ces résultats indiquent la robustesse et la précision du modèle RNA dans la prédiction du comportement d'adsorption du nickel et du plomb sur la bentonite et le charbon active.

Mots-clés : Adsorption, Bentonite, Charbon Activé, Modélisation, Nickel, Plomb, Prédiction, Réseau de Neurones Artificiels.

Abstract

Modeling heavy metal removal by adsorption on different supports

In this study, the adsorption process of nickel and lead on natural supports, specifically bentonite and activated carbon, was modeled using an artificial neural network (ANN).

The primary objective was to quantify the adsorption yield of the adsorbed metal. The developed ANN model was validated to assess its effectiveness in predicting experimental data sets. For both nickel and lead, the mean square error (MSE) of the model was calculated to be $3.72x10^{-4}$, indicating a highly accurate model. In addition, the trained ANN was used to predict the influence of several parameters, including pH, contact time, initial metal concentration, temperature, material, and adsorbent concentration, on the adsorption of these metals using the two different adsorbents.

The ANN was well constructed and optimized using a 6-10-1 topology. The performance of the model was evaluated using test data, which showed high correlation coefficients for (R^2) values of 0.99430 and 0.99439 for the validation and test data respectively. These results indicate the robustness and accuracy of the ANN model in predicting the adsorption behavior of nickel and lead on bentonite and activated carbon.

Keywords: Adsorption, Activated Carbon, Artificial Neural Network, Bentonite, Lead, Modeling, Nickel, Prediction.

Table des matières

Nomenclature (i)
Liste des Abréviations (iii)
Liste des figures (iv)
Liste des tableaux (vi)
Introduction générale 1

Chapitre .I : Etudes bibliographiques

I.1.Pollution par les métaux lourds……5
I.1.1.Définition……....6
I.1.2. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement……7
I.1.2.1. Effet sur la santé……...7
I.1.2.2. Effet sur l'environnement……8
I.1.3. Source d'émission……..9
I.1.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau……..10
I.1.5. Métaux lourds……..10
I.1.5.1. Le plomb……10
A. Caractéristiques et propriétés……..11
B. Caractéristiques physico-chimiques……11
C. Contamination de l'eau……11
D. Toxicité……12
I.1.5.2. Le nickel……12
A. Propriétés physiques et chimiques du nickel……...12
B. Toxicités du nickel……...13
C. Sources de contamination par le nickel……...13
D. Domaines d'utilisation du nickel……13
I.1.6. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds……...14
I.1.6.1. Procédés de transfert liquide-solide……...14
A. Electrolyse……...14
B. Précipitation……14

C. Echange d'ion……..14
D. Adsorption……...15
I.1.6.2. Procédés de transfert membranaire……15
A. Osmose inverse……15
B. Electrodialyse……..15
I.1.6.3. Procédés biologiques……..16

I.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption……16
I.2.1. Description du phénomène d'adsorption ……16
I.2.2. Facteurs influents l'adsorption……17
I.2.2.1. La surface spécifique de l'adsorbant……17
I.2.2.2.Les propriétés physicochimiques de l'adsorbant……..17
A. La solubilité……17
B. Le numéro atomique ou taille d'ion……18
C .La force ionique……..18
I.2.2.3. La température ……18
I.2.2.4. La concentration du polluant en solution……18
I.2.2.5. Le pH……18
I.2.2.6. Le temps de contact……..18
I.2.2.7. La polarité……18
I.2.2.8. La variation de la capacité d'adsorption……..18
I.2.3. Etape d'adsorption……...19
I.2.4. Type d'adsorption……20
I.2.4.1. Physisorption……..20
I.2.4.2.Chimisorption……..21
I.2.5. Application de l'adsorption……22
I.2.6. Équilibre d'adsorption sur un solide……22
I.2.6.1. Cinétique d'adsorption……22
I.2.6.2. Modèles cinétiques ……23
I.2.7. Isothermes d'adsorption……...24
I.2.7.1. Classification des isothermes d'adsorption……..25
I.2.7.2. Modèle de Langmuir……25
I.2.7.3. Modèle de Freundlich ……26

I.2.8. Types d'adsorbants ……27
I.2.8.1. Charbons actifs……27
I.2.8.2. Adsorbants minéraux……...28
A. Les argiles ……..28
B. La zéolithe……...28
C. L'alumine activée……28
D. Le gel de silice……28
I.2.8.3. Adsorbants à base de polymère……29

I.3. Modélisation par réseaux de neurones……...29
I.3.1. Neurone biologique……30
I.3.2. Neurone formel ……...31
I.3.3. Les réseaux de neurones artificiels……..33
I.3.3.1. Principe de réseau de neurone……33
I.3.3.2.Topologies……..34
I.3.3.3. Architecture d'un réseau de neurones……34
I.3.3.4. Perceptron multicouche ……35
I.3.3.5. Optimisation de la structure du réseau ……..36
I.3.3.6 .Apprentissage……36
A. Algorithme de Levenberg-Marquardt……...38
B. Principe d'apprentissage……...39
C. Méthodologie de synthèse……39
D. Préparation et mise en forme des données……40
E. Normalisation partielle de la base de données……..40
I.3.4.Modélisation de l'adsorption par les techniques d'intelligences artificielles……...40
I.3.4.1.Modélisation par réseaux de neurones artificiels……41
I.3.4.2.Modélisation par algorithmes génétiques……42
I.3.5. Propriété et intérêt fondamental des réseaux de neurones artificiels ……..42
I.3.6. Domaines d'application……43
I.3.6.1. La régression non linéaire, ou modélisation de données statiques……43
I.3.6.2. La modélisation de processus dynamiques non linéaires……...44
I.3.6.3. La commande de processus……44

I.3.6.4. La classification……..44
I.3.7.Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption statique……..45

Chapitre .II : Matériels et méthodes

II.1.Introduction……47
II.2. Matériels et méthodes ……...47
II.2.1. Collecte de données, Prétraitement et Analyse……48
II.2.2. Les adsorbants ……48
II.2.2.1. Charbon actif……..48
II.2.2.2. bentonite……48
II.2.3. Détermination de Ni^{+2} et Pb^{+2}……..48
II.2.4. Procédure expérimentale……..48
II.2.5. Adsorption en batch ……49
II.2.6. Calcul des quantités adsorbées ……49
II.2.7. Exploitation des résultats de l'adsorption ……...50
II.3. Collection des données……..50
II.4. Modélisation de l'adsorption en utilisant les RNA……...50
II.4.1. Entraînement de RNA……..51
II.4.1.1. Algorithme de Levenberg-Marquardt……52
II.4.1.2.Procédure de développement du RNA……52
II.4.1.3. Normalisation partielle de la base de données……53
II.4.2. Architecture du RNA……...53
II.4.3. Analyses statistiques et calcul des erreurs……...55
II.5. Conclusion……56

Chapitre .III : Résultats et discussions

III.1. Introduction……..57
III.2.Résultats expérimentales de l'adsorption du nickel et du plomb par les deux adsorbants……57
III.2.1.Etude de la cinétique d'adsorption……57
III.2.2.Etude paramétrique……60

III.2.2.1.Influence de pH……60
II.2.2.2.Influence de la température……62
III.2.2.3.Influence de la concentration initiale en ion métallique sur l'adsorption……..64
III.2.2.4.Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption……...65
III.3. Etude de l'adsorption par réseau de neurones artificiels ……67
III.3.1. Performance du modèle de l'intelligence artificiel utilisé ……..67
III.3.2 Prédiction de l'adsorption du Ni sur la bentonite et du Pb sur le charbon activé en utilisant les RNA……..70
III.3.2.1.Effet de temps de contact……...70
III.3.2.2.Effet du pH……72
III.3.2.3.Effet de la concentration initial en adsorbant……73
III.3.2.4.Effet de la température……..74
III.3.2.5.Effet de la concentration initial en métal……...74
III.3.3.Validation……..76
III.4. Analyse statistique ……..76
III.5. Conclusion……...79

Conclusion générale…….....80
Références bibliographiques……..82
Annexe.…….....91

Nomenclature

As: Arsenic

Cd: Cadmium

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/l)

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/l)

$CuFeS_2$: Chaloopyrite

C : Constante

Cr: Chrome

Cu: Cuivre

°C : Degré celcus

C_6H_5N: Pyrimidine

E : Taux d'élimination du polluant (%)

F : Fonction d'activation

Fe_7S_8 : Pyrolite

H: Haute

Hg: Mercure

J : Matrice Jacobienne

K :Ittération

K_f, n_f : Constantes caractéristiques de Frendlich

K : Constante de vitesse d'adsorption

L: Langmuir

Mn : Manganése

m : Masse d'adsorbat (g)

M : Métal

Ni: Nickel

$Ni(NO3)_2$: Nitrate de nickel

n : Ordre d'adsorption

$NiFeS_2$: Pentalandite

$Pb(NO3)_2$: Nitrate de plomb

Pb: Plomb

P : Potentiel

q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre (mg/g)

q : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme à l'instant t (mg/g)

R_c : Coefficient de corrélation

R : Coefficients de régression

R^2 : Coefficient de détermination

R^2_{adj} : Coefficient de détermination ajustée

Sn : Etain

Se: Sélénium

S ;Signoide

t : temps (mn)

T :Temperature (°C)

V_t : Vitesse d'adsorption (m/s)

V : volume de la solution (L)

W_0 : Poids synaptique

X : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg)

Z: Numéro atomique

Zn: Zinc

μ : Coefficient d'apprentissage

σ : Ecart type

λ : Longueurs d'onde

ε_i : Erreur

Liste des abréviations

AG : Algorithme Génétique

BP : Back Propagation

EQM : Erreur Quadratique Moyenne

ESP : Erreur Standard de Prédiction

ERM : Erreur Relative Moyenne

ERAM : Erreur Relative Absolue Moyenne

IARC : Agence International de Recherche sur la Cancer

IA : Intelligence Artificielle

LS : Limite de Sécurité

LM : Levenberg Marquardt

MLP : Multi Layer Perceptron

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel d'Hydrogène

REQM : Racine d'Erreur Quadratique Moyenne

RNA : Réseau Neurone Artificielle

Liste des figures

Chapitre. I :

Figure I.1 : Phénomène d'adsorption……...17
Figure I.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption……19
Figure I.3 : Schéma de l'adsorption physique…….21
Figure I.4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant……..23
Figure I.5 : Exemple de neurone biologique ……..31
Figure I.6 : Structure générale du neurone formel……...32
Figure I.7 : Comparaison entre le neurone biologique et artificiel……..33
Figure I.8 : Topologies des RNA ……34
Figure I.9 : Perceptron multicouche……36
Figure I.10 : Apprentissage supervisé par IA……..39
Figure I.11 : Organigramme de la synthèse d'un modèle neuronal…….40
Figure I.12 : Variation du nombre de paramètres (les poids) en fonction du nombre de variables pour un modèle polynomial et pour un réseau de neurones. …….43

Chapitre .II.

Figure II.1 : Organigramme récapitulatif des étapes de l'adsorption …….49
Figure II.2 : Logiciels utilisés dans cette étude……...51
Figure II.3 : Organigramme de la conception du RNA……...53
Figure II.4 : Topologie de l'architecture neuronale adoptée……54
Figure II.5 : Évolution de l'erreur quadratique moyenne pendant la phase d'entraînement de RNA……55

Chapitre .III.

Figure III.1 : Cinétique d'adsorption de nickel sur la bentonite……..58
Figure III.2 : Cinétique d'adsorption de plomb sur le charbon actif……...59
Figure III.3 : Effet du pH sur l'adsorption de nickel par bentonite……60
Figure III.4 : Effet de pH sur l'adsorption de plomb par charbon actif……...61

Figure III.5 : Effet de la température ur l'adsorptions de plomb par charbon actif……63

Figure III.6 : Effet de la concentration initiale en nickel sur l'adsorption par bentonite……64

Figure III.7 : Effet de la concentration initiale en plomb sur l'adsorption par le charbon actif……65

Figure III.8 : Effet de la concentration en bentonite sur l'adsorption……66

Figure III.9 : Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption……...67

Figure III.10 : Performance du réseau de neurones optimal pour les données de formation, de test, de validation……68

Figure III.11 : Cinétique de l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par RNA……71

Figure III.12 : Effet du pH sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA……..72

Figure III.13 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA……..73

Figure III.14: Effet de la température sur l'adsorption du plomb par le charbon actif et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA……..74

Figure III.15 : Effet de la concentration initiale en métal sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA……..75

Figure III.16 : Prédiction de l'adsorption du nickel et du plomb par ANN en fonction des données expérimentales par la bentonite et le charbon actif……76

Figure III.17 : Histogramme des paramètres statistiques pour le nickel sur la bentonite.....77

Figure III.18 : Histogramme des paramètres statistiques pour le plomb sur le charbon actif ……...78

Figure III.19 ; Histogramme des paramètres statistiques pour les deux métaux nickel/bentonite et le plomb/charbon actif……..79

Liste des tableaux

Chapitre .I

Tableau I.1: Classification périodique des éléments…….7

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement…9

Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie…….10

Tableau I.4: Caractéristiques physico-chimiques du plomb……11

Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques du nickel…….12

Tableau I.6 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique……..22

Tableau I.7 : Formes et graphes de quelques fonctions d'activation usuelles…….32

Tableau I.8 : Glossaire réseaux de neurones / statistiques……..45

Chapitre .II.

Tableau II.1 : Les conditions opératoires……49

Chapitre .III.

Tableau III.1 : Résultats d'apprentissage…….69

Tableau III.2 : Comparaison des rendements d'adsorption prédits et expérimentaux des deux métaux par deux types d'adsorbants……...69

Tableau III.3 : Comparaison des performances et de l'application de ce travail par rapport à d'autres travaux utilisant la prédiction par RNA……..70

Tableau III.4 : Les paramètres statistiques……..77

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La présence de l'eau joue un rôle crucial dans tous les processus socio-économiques, indépendamment du niveau de développement d'une ville. Toutefois, le développement des activités agro-industrielles accroît la pression sur les réserves d'eau douce de la planète. Ces activités génèrent des produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril l'équilibre naturel essentiel pour la vie sur Terre. L'accumulation de ces substances chimiques dans le cycle de l'eau est due à la limitation de leur biodégradabilité et au manque de systèmes de traitement appropriés **(Trifi.I.M 2012)**.

L'environnement est devenu un défi crucial tant sur le plan économique que politique, car tous les pays du monde doivent faire face à la préservation des ressources en eau douce, que ce soit en raison de leur pénurie ou de leur pollution. Afin de remédier à la disparité entre les besoins et la disponibilité d'eau, il est nécessaire d'envisager de nouvelles méthodes de transport et de traitement afin d'augmenter la disponibilité des ressources. Il est essentiel de préserver la préservation de l'eau, de garantir une quantité adéquate pour la consommation domestique et industrielle, de recycler les eaux usées autant que possible et de restreindre les rejets polluants dans l'environnement naturel **(Djab.M;Makhoukh.B 2018).**

Les fabricants de différents domaines font face à la difficulté de produire de manière plus performante tout en diminuant la pollution. Les industries comme la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, la papeterie et les tanneries sont contraintes de développer des méthodes de traitement spécifiques pour leurs déchets **(Bali. M;Tlili.H 2019)**. Qu'il s'agisse de micro-organismes, de produits chimiques ou de déchets industriels, la contamination de l'eau a un impact sur les eaux de surface et souterraines, ce qui entraîne une détérioration de leur qualité et perturbe les écosystèmes aquatiques **(Yous.R 2019).**

Ces dernières décennies, de nombreuses études de recherche **(Mahmoud.D.K;MohdSalleh.M.A 2012)** et **(Ambreen.A 2018)** ont été réalisées afin de repérer les polluants majeurs qui pourraient accroître la vulnérabilité des ressources en eau, tels que les métaux lourds et les colorants.

Les métaux lourds sont considérés comme étant extrêmement toxiques lorsqu'ils dépassent des niveaux spécifiques. Leur accumulation dans la chaîne alimentaire et leur

concentration dans les organes humains mettent en évidence l'importance primordiale de les éliminer complètement des déchets industriels ou de les réduire en dessous des seuils autorisés par les normes. Certaines substances telles que le cadmium, le fer et le nickel sont considérées comme des agents carcinogènes, ce qui soulève de sérieuses inquiétudes quant à leur influence sur la santé humaine et leur capacité à provoquer différents types de cancer**(Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A 2022).**

Diverses méthodes et techniques de dépollution ont été développées au fil des ans, notamment la précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption **(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020)**.
Les organismes internationaux et les organisations non gouvernementales mettent de plus en plus l'accent sur la préservation des environnements naturels et l'amélioration de la qualité de l'eau, ce qui se manifeste par des réglementations de plus en plus rigoureuses.

De plus en plus, les chercheurs scientifiques de différents domaines, comme la chimie, la géologie, l'agronomie, la biologie et la médecine, se focalisent sur la détection et la suppression des polluants qui causent des déséquilibres écologiques et des problèmes graves qui affectent les écosystèmes et la santé humaine **(Gheraba.L 2020)**.

Parmi les nombreuses techniques de traitement des eaux usées, l'adsorption, objet de cette étude, a démontré des capacités significatives dans le domaine de la dépollution des eaux usées industrielles. Cependant, son efficacité dépend largement de la nature du support adsorbant utilisé, notamment de son coût, de sa disponibilité et de sa capacité de régénération **(Yous.R 2019).**

Dans le cadre de cette étude, deux objectifs différents sont pris en compte pour maximiser les avantages et les bénéfices potentiels :

- **Intérêt environnemental** :

  - Élimination des métaux lourds qui ont été démontrés comme toxiques.
  - L'emploi de substances naturelles comme le charbon actif et la bentonite pourrait éventuellement résoudre le problème des déchets toxiques préjudiciables à l'environnement.

- **Intérêt dans le domaine industriel :**

  - Amélioration et prédiction de la capacité d'adsorption en utilisant des modèles intelligents fiables et précis.

Il est nécessaire de décrire avec précision la capacité d'élimination d'un adsorbant en fonction des paramètres impliqués dans le processus d'adsorption afin d'obtenir un modèle prédictif

précis. On peut envisager deux approches à ce sujet : la première consiste à créer un modèle mathématique qui utilise les connaissances en chimie, biologie et autres sciences pour décrire la relation, ce qui est extrêmement complexe pour le cas traité dans cette étude. Une autre méthode consiste à utiliser des données expérimentales afin de définir une corrélation entre la sortie et les entrées. On favorise cette approche lorsque le processus implique des phénomènes physiques complexes, des non-linéarités significatives et une dépendance à différents paramètres. Pour cette tâche, cette deuxième méthode est la plus adaptée. Il peut être difficile et laborieux de créer un modèle mathématique pour un système, ce qui a poussé les chercheurs à utiliser les méthodes d'intelligence artificielle pour représenter des systèmes complexes en utilisant des jeux de données d'entrée-sortie**(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021).** Les réseaux de neurones artificiels (RNA) offrent des bénéfices parmi ces méthodes car ils permettent d'acquérir un système d'apprentissage pour créer un modèle intelligent capable de prédire le taux d'adsorption final**(Rebouh.S 2015).**

De plus en plus, les méthodes de l'intelligence artificielle (IA) sont employées comme une alternative à d'autres méthodes traditionnelles ou comme des éléments intégrés dans des systèmes intégrés. Elles ont été employées afin de trouver des solutions pratiques complexes dans différents secteurs. Les techniques d'IA se distinguent par les caractéristiques suivantes : l'apprentissage à partir d'exemples, la tolérance aux pannes, la capacité à traiter des données bruitées et incomplètes, la capacité à résoudre des problèmes non linéaires, et une fois établies, elles peuvent prévoir et généraliser rapidement.

De nombreuses applications utilisent les systèmes à base d'IA, principalement en raison de leur raisonnement symbolique, de leur souplesse et de leur capacité d'explication. L'IA a été employée et mise en œuvre dans divers domaines, comme l'ingénierie, l'économie, la médecine, l'armée, et bien d'autres encore. La modélisation, l'identification, l'optimisation, la prévision et le contrôle de systèmes complexes et/ou non-linéaires ont également été utilisés.

Dans le cadre de cette thèse, trois chapitres ont été élaborés pour atteindre l'objectif fixé. Cette introduction générale vise à contextualiser et à expliquer les motivations de la recherche. Dans le premier chapitre, nous abordons les trois points suivants :

1. Nous présentons une revue de la littérature portant sur la pollution par les métaux lourds, en mettant l'accent sur le plomb et le nickel. Nous discutons des raisons de leur présence dans l'environnement, de leurs impacts sur la santé humaine, et des divers procédés d'élimination de ces métaux.

2. Nous exposons les notions générales concernant l'adsorption, en détaillant les différents paramètres qui influent sur ce processus. Nous examinons également les différentes classes et modèles utilisés pour décrire ce phénomène.
3. Nous nous penchons sur la modélisation par réseaux de neurones, en commençant par définir les principes fondamentaux de ces réseaux, notamment leur mécanisme d'apprentissage. Nous explorons ensuite la modélisation hybride, qui combine des approches empiriques et basées sur la connaissance. Enfin, nous décrivons les étapes de conception d'un modèle neuronal, en mettant en lumière ses applications dans le domaine des procédés chimiques, notamment dans la modélisation des phénomènes d'adsorption.

Le chapitre deux est consacré d'une part d'effectuer une modélisation du procédé d'adsorption statique d'un système simple d'adsorbant /adsorbat en développant un réseau de neurone artificiel. La précision des réseaux neuronaux obtenus est testée par la suite. De l'autre part de prédire les paramètres d'adsorption dont les points expérimentaux ont été obtenus à partir de la littérature et sous des conditions opératoires différentes utilisant le réseau de neurone artificiel.

Les résultats de contributions réalisées par la technique d'intelligence computationnelle tels que les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la modélisation de phénomènes d'adsorption batch pour les différents systèmes étudiés, sont présentés dans le troisième chapitre.

Les conclusions tirées de ce travail ainsi que les études qui peuvent être envisagées dans le futur sont présentées à la fin de cette thèse.

CHAPITRE.I :

ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

Chapitre. I : Etudes bibliographiques

I.1. Pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds, des composés stables et hautement persistants, sont parmi les substances chimiques qui peuvent altérer la qualité de l'eau. Ils peuvent s'accumuler et se propager aux organismes supérieurs dans les réseaux trophiques. Il existe différentes formes d'éléments métalliques dans l'environnement. Lorsqu'ils sont présents, ils sont essentiels voire indispensables pour les êtres vivants **(Mohan.D;Pittman.C.U;Steele.P.H 2006).**

En revanche, à des concentrations élevées, ils peuvent présenter une toxicité variable **(Mohan.D;Singh.K.P 2002).** Les métaux lourds, qui sont naturellement présents dans les roches et les sols, sont également issus des gisements métallifères, ce qui contribue à la contamination métallique des eaux. Toutefois, la plupart de cette pollution est causée par les activités humaines, en particulier les exploitations minières et les industries anciennes et actuelles.

Le fer, le chrome, le zinc et le nickel font partie des éléments métalliques sous surveillance, car ils sont indispensables à la vie en quantités limitées. De plus, il y a des métaux lourds tels que le mercure, le cadmium, le plomb, l'arsenic, etc., qui ne sont pas utilisés par l'homme et qui peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

Il est courant que les métaux lourds se rassemblent dans les tissus biologiques et ne soient pas éliminés, se transformant simplement en une autre forme. Outre certaines concentrations, ils constituent des substances toxiques importantes pour l'être humain **(Décission n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20November2001).**

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :

$$\mathbf{Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cr^{6+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+}}$$ **(Yous.R 2019).**

Dans cette section, nous aborderons successivement le sens du mot « métaux lourds », les raisons et l'importance de leur présence dans l'environnement, ainsi que leurs conséquences sur l'être humain, ainsi que quelques méthodes pour les éliminer.

I.1.1. Définition

La définition du mot "métaux" lourds est ambiguë et diffère d'une source à l'autre. Ce mot ne désigne pas une plage de concentration spécifique, mais plutôt une caractéristique physique appelée densité **(Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A 2022).**

Les différentes définitions des métaux lourds varient en fonction du contexte dans lequel on se trouve et de l'objectif de l'étude à mener **(Bliefent.C;Perraud.R 2004). (Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A 2022).**

D'un point de vue scientifique et technique, on peut définir les métaux lourds comme :

- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 **(Rebouh.S 2015).**
- Toute substance chimique ayant un nombre atomique élevé, généralement supérieur à celui du sodium (Z = 11),
- Tout métal susceptible de causer des dommages aux systèmes biologiques.

D'autres chercheurs font appel à des définitions plus précises. Par exemple, le géologue interprétera comme métal lourd tout métal qui réagit avec la pyrimidine (C_6H_5N). Dans le processus de traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables les plus couramment étudiés sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se) et le zinc (Zn).

Les métaux lourds liés à la pollution et à la toxicité dans les sciences environnementales comprennent généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn) et le zinc (Zn).

Il est possible que certains métaux soient indispensables à la vie à des doses très faibles (comme le sodium, le magnésium, le fer, le calcium, etc.), car ils jouent un rôle dans le métabolisme cellulaire. Cependant, ils peuvent tous être toxiques à des concentrations élevées. Il est important de mentionner les métaux lourds tels que le cadmium, le mercure, le plomb et le nickel parmi les métaux non indispensables à la vie **(Brigden.K;Labunska.I;Stringer. R 2000).**

Finalement, dans l'industrie en général, tout métal ayant une densité supérieure à 5 (tableau I.1), un numéro atomique élevé et un danger pour l'environnement est considéré comme métal lourd.

Tableau I.1: Classification périodique des éléments **(Yous.R 2019)**

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

I.1.2. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement

I.1.2.1. Effet sur la santé(Ditrich.M 1998)

Les métaux lourds se regroupent dans le corps et engendrent des conséquences néfastes à court et/ou à long terme. Ils ont la capacité d'avoir un impact sur le système nerveux, les fonctions rénales, hépatiques, respiratoires, et d'autres **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

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

- irritabilité
- peur
- nervosité
- inquiétude
- instabilité émotionnelle
- perte de confiance
- timidité (symptôme principal chez les adolescents)
- indécision
- perte de la mémoire immédiate
- toutes les sortes d'insomnies
- dépression

Symptômes neurologiques :

- fourmillement des mains
- sentiment de brûlure constante avec endormissement des membres inférieurs (symptôme caractéristique des perturbations dues au mercure)
- léger tremblement des mains.

Symptômes de la tête :

- saignement des gencives
- gencives qui se retirent mettant l'os du maxillaire à nu
- dents qui bougent
- mauvaise haleine
- sentiment de brûlure sur les lèvres, la langue et le visage
- abcès buccaux
- vertiges
- sifflement dans les oreilles
- troubles de l'audition
- difficultés oculaires (baisse de la vision des contrastes et des couleurs dues à des dépôts de métaux lourds dans le cervelet)

Symptômes digestifs :

- allergies alimentaires, particulièrement aux œufs et au lait
- coliques

Symptômes cardiaques :

- arythmie due aux dépôts de métaux lourds dans les nerfs commandant l'activité cardiaque
- problèmes de pression (à ce sujet une étude à long terme effectuée sur 10.000 patients démontre qu'après six mois de traitement au DMPS, c'est un chélateur, les problèmes de pression avaient disparu et que le taux de cholestérol s'était normalisé) **(Carretero.M.I 2002).**

I.1.2.2. Effet sur l'environnement

Les métaux ont principalement une influence sur l'écosystème. Les problèmes de santé causés par la contamination de la faune sont liés à la bioaccumulation de métaux toxiques dans de nombreuses espèces aquatiques, y compris le poisson.

La présence d'eau souterraine contenant des métaux et l'utilisation de certains engrais et produits chimiques agricoles sont souvent liées à des concentrations élevées en métaux dans les sols arables. Dans des situations extrêmes, il est possible que les sols arables ne soient plus adaptés aux cultures destinées à la consommation humaine, car ces cultures entraîneraient une accumulation de métaux à des concentrations supérieures à celles évaluées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) **(Carretero.M.I 2002).**

I.1.3. Source d'émission

La chimie, la métallurgie, la sidérurgie, le traitement des surfaces, la production d'accumulateurs au cadmium-nickel, les tanneries, les teintureries (voir tableau I.2), le verre, la photographie, la fabrication et l'utilisation de pesticides, la papeterie, les industries de la peinture, la fabrication de céramique, les explosifs, l'imprimerie,... sont les principales industries polluantes. La circulation sur les routes entraîne des émissions de plombs et de zinc**(Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S 2017).**

Différents procédés sont utilisés pour éliminer ces pollutions, tels que les procédés physicochimiques, la concentration-évaporation, mais la variété des polluants rend les méthodes de traitement plus complexes.

De manière générale, il est important de noter que pour éliminer les métaux, il est essentiel de les rendre dispersables. On les retrouve dans l'eau, l'air et le sol. Comme tous les minerais, ils se trouvent dans les formations géologiques. Ce n'est pas en soi que ces réserves naturelles représentent un danger. En exploitant les gisements, en érodant, en prélevant de l'eau ou en provoquant des éruptions volcaniques, ces éléments seront répandus dans l'environnement. Si elles se trouvent en quantités adéquates dans les organismes vivants, elles peuvent devenir toxiques.

En plus de ces phénomènes naturels, l'activité humaine contribue également à la propagation des métaux lourds dans l'environnement, même si elle ne les génère pas. Dans le tableau I.2, on peut trouver quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où les métaux présents dans l'environnement peuvent être extraits **(Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S 2017).**

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement **(Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S 2017).**

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

I.1.4. Les rejets des métaux lourds dans l'eau

Depuis longtemps, les entreprises situées à proximité des cours d'eau ont déversé leurs déchets dans ces derniers, que ce soit pour le refroidissement des processus industriels ou pour le transport. Malgré l'installation de stations d'épuration sur les sites industriels, ce phénomène est de plus en plus limité grâce à l'érosion et le ruissellement de l'eau sur les sols et les routes. L'eau occupe une position essentielle dans la pollution, car elle encourage de multiples réactions chimiques, en particulier pour les métaux et autres substances. L'eau transporte les métaux lourds et les intègre dans les chaînes alimentaires, ce qui a un impact sur des organismes tels que les algues et les poissons. Bien que les métaux lourds soient habituellement présents sous forme de traces, leur risque demeure élevé, car leur toxicité augmente en raison de leur bioaccumulation dans les organismes**(Guo.X;Yang.Z;Dong.H;Guan.X; 2016).**

Pour chaque pays, des normes de rejet des eaux résiduaires ont été établies en donnant la concentration maximale que pourraient contenir ces eaux pour chaque métal jugé nocif à l'environnement **(Guo.X;Yang.Z;Dong.H;Guan.X; 2016).**

Le tableau (I.3) présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau I.3: Normes de rejet d'effluent en Algérie**(Kettab.A 1992).**

Métal	Al	Cd	Cr(III)	Cr(IV)	Fe	Mg	Hg	Ni	Pb	Cu	Zn
C (mg/l)	5	0.2	0.5	0.1	3	1	0.01	0.5	0.5	0.5	3

I.1.5. Métaux lourds

I.1.5.1. Le plomb

Il s'agit d'un métal de couleur bleu grisâtre qui se trouve dans les roches éruptives et métamorphiques, principalement sous forme de sulfure (Galène). Dans toutes les roches, il est réparti par altération sous forme de carbonate (Cérusite), de sulfate (anglésite) et peut être utilisé comme substitut du potassium dans les roches silicatées et les phosphates. Cependant, il s'agit d'un métal dont les composés sont extrêmement peu hydrosolubles et qui présente une mobilité géochimique limitée**(Bourliva.A;Michailidis.K;Sikalidis.C;Filippidis.A 2015).**

A. Caractéristiques et propriétés

Dans l'environnement, le plomb se trouve principalement dans les états d'oxydation 0, +II et +IV. Le degré +IV ne se produit que dans des environnements oxydants.

On observe une stabilité du degré +II dans presque toutes les conditions environnementales. Le plomb est rarement présent dans sa forme initiale. On le retrouve sous différentes formes : métallique, inorganique et organique. Lorsqu'il est combiné avec certains composés, il acquiert une structure inorganique qui permet de former les sels du plomb. On peut citer parmi les sels de plomb les plus couramment observés, les chlorures, le chromate, le nitrate, les phosphates et les sulfates **(Kabata.A;Pendias.H 2000).** En ce qui concerne le plomb organique, il est généralement présent sous la forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs employés pour accroître l'indice d'octane dans les fruits **(Bourliva.A;Michailidis.K;Sikalidis.C;Filippidis.A 2015).**

B. Caractéristiques physico-chimiques

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau (I.4).

Tableau I.4: Caractéristiques physico-chimiques du plomb

(Drah.A;Tomic.N.Z;Heinemann.R.J 2017).

Numéro atomique	82
Masse atomique	207.2± 0.1 u
Masse volumique	11.35g.cm^{-3}(20°C)
Température de fusion	327.46°C
Température d'ébullition	1749°C

C. Contamination de l'eau

On peut trouver du plomb dans l'eau en raison de rejets industriels ou de transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...). Étant donné que le plomb est un métal peu mobile, il a tendance à se regrouper. L'eau peut être éliminée soit par migration vers les sédiments où elle est absorbée par la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation en tant que sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui diminue le risque de contamination court terme de l'environnement aquatique. Le pH déterminera la quantité de plomb restant dans la solution **(Schuhmacher.M;Bellés.M; Llobet. J. M; Domingo. J. L 2008).** Cependant, il est possible que de nombreuses quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis de nombreuses années soient libérées en raison de perturbations climatiques, ce qui pourrait entraîner une pollution de l'eau.

La majorité du plomb présent dans les rivières se présente sous la forme de particules en suspension. En général, les cours d'eau renferment entre 3 et 30 ppt. La quantité de plomb dans l'eau de mer varie de 2 à 30 ppt **(Bali. M;Tlili.H 2019).**

D. Toxicité

La présence de plomb peut causer des conséquences graves sur la santé, et peut même être fatale à des doses élevées. Il est possible que le plomb se retrouve dans le corps et son exposition, même à des doses très faibles, puisse être dangereuse.

Le plomb présente des conséquences néfastes sur les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut avoir un impact durable sur le développement des enfants, notamment sur leur développement intellectuel et comportemental **(Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S 2017).**

I.1.5.2.Le nickel

Le nickel (Ni) est un oligoélément qui se présente sous diverses formes, avec la forme la plus fréquente en biologie étant le nickel divalent. Il participe au processus métabolique de la méthionine. Le chocolat, les fruits secs et les légumineuses sont les principales sources alimentaires de nickel. Depuis de nombreuses années, le nickel est couramment employé dans la production d'alliages solides, flexibles et résistants à la corrosion, d'enduits, de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et d'instruments de laboratoire chimique, de thermopiles, d'accumulateurs Ni-Cd et de matériaux magnétiques**(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020).**

A. Propriétés physiques et chimiques du nickel

Le tableau I.5, ci dessous, met en relief certaines propriétés physico-chimiques de nickel.

Tableau I.5 : Propriétés physiques et chimiques du nickel **(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020).**

Symbole chimique	Ni
Etat Physique (20°C)	Solide
Masse atomique relative	58.71
Configuration électronique	[Ar] $3d^8$ $4s^2$
Numéro atomique	28
Groupe	10
Période	4
Nombre d'oxydation	+2
Volume molaire à 20°C(cm^3/mol)	6.59
Electronégativité	1.91
Masse volumique à 25°C (g/cm^3)	8.9
Point d'ébullition °C	2730
Point de fusion °C	1455
Tension de Vapeur à 20°C	0 Pa

B. Toxicités du nickel

On considère que le nickel métallique et ses composés inorganiques sont relativement peu toxiques. D'un autre côté, certains composés organiques tels que le nickel tétracarbonyle sont extrêmement nocifs et présentent un potentiel élevé d'allergènes et de mutagènes. Le nickel est principalement cancérogène lorsqu'il est inhalé. L'Agence internationale de recherche sur le cancer classe les composés du nickel dans la catégorie 1 comme étant des cancérogènes pour l'homme, tandis que le nickel métallique est classé dans la catégorie 2B comme étant des cancérogènes possibles pour l'homme**(IARC 2020)**. Le Centre français de Recherche et d'information Nutritionnelles (2001) a recommandé une limite de sécurité (LS) de 600µg/j qui correspond au seuil d'apparition de toxicité du nickel.

C. Sources de contamination par le nickel

Les minerais contenant du nickel sont principalement composés de sulfures (pentalandite ($NiFeS_2$), chalcopyrite ($CuFeS_2$), pyrolite (Fe_7S_8), oxydes, silicates et arsenicaux. Une augmentation de la quantité de nickel dans les eaux souterraines peut être causée par l'oxydation des dépôts naturels de pyrites contenant du nickel. On peut observer cette oxydation lorsque le niveau de la nappe phréatique diminue ou lorsque les nitrites du sol sont lessives**(Bourliva.A;Michailidis.K;Sikiladis.C; 2015).**

D. Domaines d'utilisation du nickel

Le nickel est couramment employé en tant qu'alliage, étant l'additeur le plus fréquent dans les alliages contemporains. Cela donne à l'acier une grande résistance mécanique, une résistance significative à la corrosion et aux températures élevées. Par exemple, on utilise de l'acier au nickel pour fabriquer des pièces automobiles comme les essieux, les vilebrequins et les soupapes.

En associant le chrome, le nickel crée des alliages qui peuvent être utilisés à des températures élevées. En combinant le cuivre, il forme des alliages tels que le Monel et les cupronickels, qui sont à la fois résistants à l'eau de mer et employés dans les condenseurs marins. Le nickel joue un rôle crucial dans les accumulateurs nickel-cadmium et est largement utilisé dans les appareils électroniques. On l'emploie comme revêtement protecteur et décoratif pour d'autres métaux, tels que le fer et l'acier **(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021).**

Enfin, sous forme finement divisée, le nickel agit comme un catalyseur dans divers procédés, comme l'hydrogénation des huiles, capable d'absorber 17 fois son volume d'hydrogène.

I.1.6. Procédés utilisés pour éliminer les métaux lourds

Dans cette partie, nous étudierons les méthodes traditionnelles fréquemment employées pour le traitement des déchets contenant des ions métalliques. Puisque sélectionner une méthode de dépollution requiert une connaissance approfondie de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces techniques de traitement des eaux a pour objectif de mettre en lumière leurs bénéfices et leurs désavantages. Trois catégories principales de méthodes de traitement peuvent être identifiées : les méthodes de transfert liquide-solide, les méthodes de transfert membranaire et les méthodes biologiques**(Yous.R 2019).**

I.1.6.1. Procédés de transfert liquide-solide

Ils impliquent de convertir les espèces métalliques solubles en espèces insolubles (par exemple, par précipitation, électrolyse) ou de les fixer sur une matrice solide (par exemple, par échange d'ions, adsorption) **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

A. Electrolyse

Il s'agit d'une méthode électrochimique utilisée pour déposer le métal sur une cathode en utilisant une réduction. On l'utilise pour des déchets contenant des quantités élevées de métaux(gramme/litre).

Cependant, l'un des désavantages de cette méthode réside dans la possibilité de réactions parasites d'oxydo-réduction qui peuvent survenir et engendrer des surtensions aux électrodes**(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

B. Précipitation

Dans cette approche, les métaux dissous, principalement présents dans les effluents de traitement de surface et les rejets d'hydrométallurgie, sont précipités. Elle implique la formation de composés insolubles en utilisant des réactifs appropriés **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021)**.

Dans le processus de traitement des eaux usées, on utilise la précipitation afin de supprimer les phosphates et les métaux lourds. En général, ils sont précipités sous forme d'hydroxydes en ajoutant de la soude ou de la chaux jusqu'à atteindre un pH de solubilité minimum **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

C. Echange d'ion

Les techniques de l'échange d'ions sont connues et ont fait leurs preuves depuis très longtemps mais l'utilisation de celles-ci en industrie du traitement de surface est récente.

En plus du processus de recyclage de l'eau, l'échange d'ions permet de rassembler les métaux lourds provenant de solutions diluées en une solution métallique concentrée plus

adaptée au recyclage que les boues. Il est donc possible de diminuer considérablement la consommation d'eau et le volume d'eau usée rejeté en utilisant le procédé d'échange d'ions dans un système de recyclage et de purification de l'eau **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

D. Adsorption

La propriété de certains matériaux d'adsorber des molécules (gaz, ion métallique, molécule organique...) à leur surface de manière plus ou moins réversible est appelée adsorption. Les adsorbants sont des matériaux poreux solides, qu'ils soient minéraux (comme les argiles, les zéolites...) ou organiques. Ces adsorbants peuvent également provenir de sources végétales telles que le charbon actif **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

Différents types d'adsorbants sont disponibles sur le marché, notamment les charbons actifs qui possèdent des propriétés adsorbantes performantes. Étant donné leur porosité élevée, ils sont employés dans les processus industriels tels que la purification et la récupération de solvants, la décoloration, la récupération de métaux lourds tels que le nickel, le zinc, le chrome... Après avoir été saturés, il est possible de régénérer les charbons actifs, mais le coût de cette régénération est élevé. Toutefois, cette méthode soulève la question de sa régénération et de son coût élevé**(Addouch.K;Seddari.S;Cherifi.H; and Yous.R;Khalladi.R 2022).**

I.1.6.2. Procédés de transfert membranaire

A. Osmose inverse

Le concept repose sur le fait que le solvant est transféré d'une solution diluée vers une solution concentrée grâce à une paroi microporeuse, sous l'influence d'un gradient de volume.

Il s'agit d'une méthode visant à purifier l'eau afin de la transformer en eau potable, en eau pure pour les chaudières et les industries agroalimentaires.
On fait appel à l'osmose inverse pour dessalement de l'eau de mer, élimination des métaux lourds dans les eaux usées des ateliers de galvanoplastie, ainsi que pour l'élimination de toutes les catégories de colorants différentes **(Yous.R;Cherifi.H;Khalladi.R 2021).**

B. Electrodialyse

L'électrodialyse consiste à utiliser un champ électrique afin de favoriser le déplacement d'ions. Les électrodialyseurs sont utilisés par elle, où une membrane perméable aux anions est placée entre deux électrodes. Les anions se déplacent vers l'anode lorsque le champ électrique agit, tandis que les cations sont bloqués par la membrane afin de préserver l'électroneutralité. Les électrodes subissent simultanément l'oxydation et la réduction, ce qui produit des ions H^+ et OH^- pour compenser les mouvements des anions. On utilise cette technique dans différents

secteurs tels que le dessalement de l'eau de mer, la collecte de saumure et la purification des eaux contenant des ions métalliques, tout en favorisant leur concentration et leur récupération. On utilise également l'électrodialyse pour extraire le cuivre, le nickel et l'argent des bains de surface **(Yous.R;Cherifi.H;Khalladi.R 2021).**

I.1.6.3. Procédés biologiques

Ces mécanismes de résistance sont utilisés par les microorganismes (bactéries, algues, champions et levures), qui ont la capacité de fixer et de stocker les métaux. Ces micro-organismes, également connus sous le nom de biomasse, provenant de la forêt, de l'agriculture, de l'eau, des déchets urbains et industriels, sont les plus préoccupants pour l'élaboration de bioprocédés d'épuration dans de nombreux pays

I.2. Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est l'une des méthodes couramment utilisées pour traiter l'eau et les déchets industriels. Son fondement repose sur la capacité des solides à adhérer à certains polluants tels que les métaux lourds à leur surface **(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020).**

L'adsorption désigne la formation d'une substance à l'intersection de deux phases, comme le gaz-solide, le gaz-liquide, le liquide-solide, le liquide-liquide ou le solide-solide. La cohésion des phases condensées, telles que les liquides ou les solides, est causée par des forces d'attraction intermoléculaires qui diffèrent en nature et en intensité. De nos jours, la technologie de séparation par adsorption joue un rôle crucial dans la dépollution et la purification dans différents secteurs, tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, ainsi que dans des domaines tels que l'environnement et la pharmacie**(Bali. M;Tlili.H 2019).**

I.2.1. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption se produit lorsque des molécules de gaz ou de liquides se fixent naturellement sur les surfaces des solides, en suivant différentes étapes. Cela découle des échanges entre l'adsorbât (la molécule qui s'adsorbant) et l'adsorbant (le solide sur lequel l'adsorption se produit), qui impliquent des forces physiques ou chimiques. Deux catégories d'adsorption sont identifiées : physique et chimique. Les forces résiduelles dirigées vers l'extérieur aux interfaces entre les phases ont une influence sur ce phénomène, qui est neutralisée lorsque des particules mobiles se fixent en surface **(Sun.L.M;Meunier.F;Brodu.N;Manero.M.H 2016),(Bali. M;Tlili.H 2019).**



Figue I.1 : Phénomène d'adsorption **(Djab.M;Makhoukh.B 2018).**

I.2.2. Facteurs influents l'adsorption

Différents éléments ont un impact sur le processus d'adsorption. Les caractéristiques de l'adsorbant, la nature de l'adsorbat, la concentration ionique, le pH et la température sont également prises en compte. L'impact de ces facteurs sera abordé plus tard.

I.2.2.1. La surface spécifique de l'adsorbant

La capacité d'adsorption est grandement influencée par la surface spécifique, car elle est proportionnelle à la surface spécifique. Cela signifie que l'adsorption d'un soluté augmente à mesure que la surface augmente**(Sediri.M 2017).**

La surface spécifique n par unité de volume d'un adsorbant, augmente avec la diminution de la taille des particules **(Sharma.S.K 2001).** Par conséquent, avec une diminution du diamètre des particules, la capacité d'adsorption par unité de poids d'adsorbant augmente.

Il est possible d'utiliser la composition d'un adsorbant comme une information préliminaire précieuse afin d'évaluer sa pertinence pour éliminer les métaux lourds ou d'autres polluants. Selon le type et la densité des sites d'adsorption disponibles, ainsi que la nature de l'ion d'adsorption, le degré d'adsorption varie **(Singh.M;Sharma.R;Banerjee.U.C 2002).**

I.2.2.2.Les propriétés physicochimiques de l'adsorbant

Plusieurs caractéristiques physico-chimiques d'un adsorbat (substance à adsorber) ont un impact sur l'adsorption. La solubilité, la charge, le poids moléculaire, la taille d'une molécule d'adsorption et les rayons ioniques sont des éléments essentiels**(Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A 2022).**

A. La solubilité

La capacité d'adsorption est principalement influencée par la solubilité. Une plus grande solubilité suggère une interaction étroite entre le soluté et le solvant par affinité, ce qui entraînera une faible adsorption prévue en raison de la nécessité de rompre l'interaction entre le soluté et le solvant avant que l'adsorption ne puisse se produire.

B. Le numéro atomique ou taille d'ion

Il a été montré que pour les métaux de transition d'adsorption augmente avec le nombre atomique et diminue avec la diminution de taille ionique **(Singh.M;Sharma.R;Banerjee.U.C 2002).**

C. la force ionique

On retrouve dans l'eau usée ou brute un mélange de divers ions et composés. Ces ions ont la capacité d'améliorer l'adsorption, d'agir de manière assez autonome ou d'interférer avec l'ion ou le composé à adsorber. La force ionique de la solution influence l'adsorption d'un seul ion, ou la capacité d'adsorption augmente avec la baisse de la concentration ionique. En présence d'un mélange, le niveau d'inhibition mutuelle est influencé par la taille, la concentration et les affinités d'adsorption des molécules concurrentes **(Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R 2019).**

I.2.2.3. La température

L'élévation de température favorise à la désorption, diminuant ainsi la quantité du constituant adsorbé**(Addouch.K;Seddari.S;Cherifi.H; and Yous.R;Khalladi.R 2022).**

I.2.2.4. la concentration du polluant en solution

L'adsorption des substances s'accroit avec l'augmentation de leur concentration dans la solution **(Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R 2019).**

I.2.2.5. Le pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales. De même, une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre**(Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R 2019).**

I.2.2.6. Le temps de contact

Il doit être suffisant pour que l'adsorption atteigne l'équilibre. Après il peut devenir un facteur limitant surtout si le phénomène inverse appelé résorption se manifeste (c'est dans le cas de l'adsorption physique surtout).

I.2.2.7. La polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant, selon celui qui a la plus grande polarité.

I.2.2.8. La variation de la capacité d'adsorption

D'une manière générale il y a augmentation de la capacité d'adsorption surtout dans les cas suivants **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

1. Lorsque la surface spécifique de l'adsorbant augmente.
2. Lorsque le poids moléculaire du soluté augmente

3. Lorsqu'il y a diminution du pH et que celle-ci s'accompagne d'une diminution de la solubilité du soluté.
4. Lorsque la concentration du soluté adsorbant est élevée.
5. Lorsque la granulométrie de l'adsorbant est faible.
6. Lorsque la taille des molécules adsorbables est faible.

I.2.3. Etape d'adsorption

Lorsque l'adsorbat est transféré d'une phase liquide vers une phase solide, les solutés sont retenus à la surface du solide, ce qui est appelé adsorbant. On peut décomposer l'adsorption en quatre étapes (voir figure I.2) :

- *Etape 1*.Transfert d'adsorbat de la masse du fluide vers le film entourant la surface de la particule d'adsorbant,

- *Etape 2*.Transfert d'adsorbat du film vers la surface de la particule,

- *Etape 3*.Transfert d'adsorbat de la surface de la particule vers les sites à l'intérieur de la particule,

- *Etape 4*. Fixation de l'adsorbat sur les sites activés par des mécanismes de complexation, d'adsorption et de précipitation **(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020).**

En règle générale, la deuxième étape expose la difficulté de transfert de matière à travers le film. L'étape suivante concerne le modèle de la diffusion intra particulaire.

La première et la quatrième étape sont des étapes généralement rapides **(Drah.A;Tomic.N.Z;Heinemann.R.J 2017).**

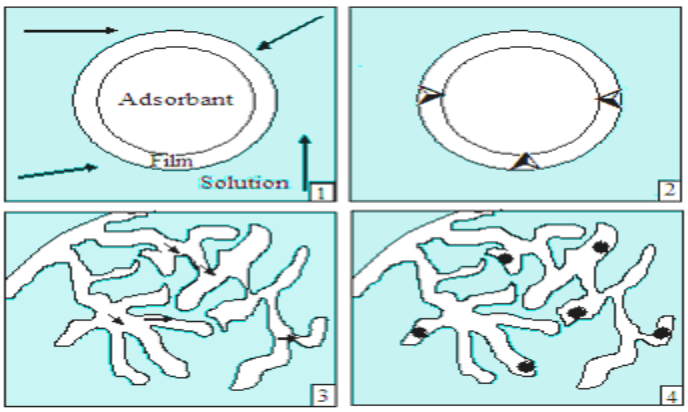


Figure I.2 : Etapes décrivant le phénomène d'adsorption **(Drah.A;Tomic.N.Z;Heinemann.R.J 2017).**

I.2.4. Type d'adsorption

Deux formes d'adsorption sont identifiées en fonction des types et de la nature des interactions entre les adsorbants et les adsorbants, ainsi que des forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide : la physisorption et la chimisorption **(Sediri.M 2017).**

I.2.4.1. Physisorption

Une adsorption physique se produit lorsque des forces d'interaction physiques entre les atomes ou les groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide entraînent cette adsorption. Selon la figure I.3, cela se produit lorsque les forces qui attachent l'adsorbat à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ces phénomènes sont causés par le déplacement des électrons à l'intérieur des molécules, ce qui peut provoquer de petits instants dipolaires. Il est également possible de combiner des interactions électrostatiques avec les forces de Van Der Waals **(Slasli.M.A 2002).**

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères :**(Bali. M;Tlili.H 2019)**

- ✓ La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- ✓ La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- ✓ La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- ✓ L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K
- ✓ L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles.

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 **(Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R 2019).**

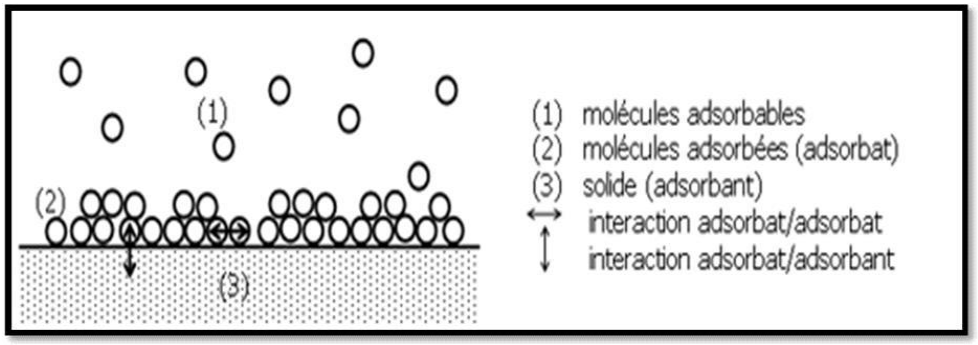


Figure I.3 : Schéma de l'adsorption physique

(Sun.L.M;Meunier.F;Brodu.N;Manero.M.H 2016).

I.2.4.2.Chimisorption

Il s'agit d'une adsorption chimique qui se produit lorsque des forces de liaison chimiques (nettement supérieurs aux forces de Van der Waals) sont utilisées pour lier le réactif aux sites actifs de l'adsorbant, ce qui entraîne des ruptures et des liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant **(Sedira.N 2012).** Il est possible que les énergies d'adsorption atteignent environ 200 kJ/mole. Les réactions catalytiques hétérogènes nécessitent ce type d'adsorption.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat **(Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S 2017).**

La chimisorption 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;
- ❖ Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique;
- ❖ La non-réversibilité;
- ❖ Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats.

Quand les conditions s'y prêtent, l'adsorption chimique peut assez souvent se superposer à l'adsorption physique**(Sedira.N 2012).**

De manière expérimentale, il est souvent envisageable de différencier les deux types d'adsorption en se basant sur divers critères. Tous ces critères sont rassemblés dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique **(Yous.R 2019).**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Températures du processus	Relativement faible comparée à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mol	supérieure à 10 Kcal/mol
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Type de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

I.2.5. Application de l'adsorption

Trois caractéristiques distinctives distinguent l'adsorption des autres méthodes de séparation, à savoir ses nombreuses applications techniques: **(Koller.E 2005)**

- La capture de particules de taille très réduite, telles que les colloïdes ;

- La capture de composants à faible concentration, tels que les impuretés ou les molécules et ions métalliques qui donnent au produit des couleurs, des odeurs ou des saveurs désagréables, voire une toxicité ;

- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains éléments du mélange.Parmi les applications, on cite :

- Le processus de séchage, de purification et de désodorisation des gaz;

- Le processus de raffinage des produits pétroliers;

- La catalyse de contact;

- La déshumidification et la désodorisation de l'air;

- La valorisation des solvants volatils et de l'alcool lors de la fermentation;

- La décoloration des liquides.- La chromatographie gazeuse **(Koller.E 2005).**

I.2.6. Équilibre d'adsorption sur un solide

I.2.6.1. Cinétique d'adsorption

Il est possible que différents processus physiques et physico-chimiques influencent la vitesse d'adsorption d'un polluant en solution aqueuse sur un adsorbant.

A/- Une adsorption spécifique sur les parois des pores **(Faur-Brasquet.C; and Reddad.Z;Kadirvelu.K;Le 2002),(Yous.R 2019).**

B/- Des interactions plus ou mois fortes dues aux fonctions chimiques superficielles des matériaux carbonés.

C/- La diffusion du polluant dans le volume poreux (figure I. 4).

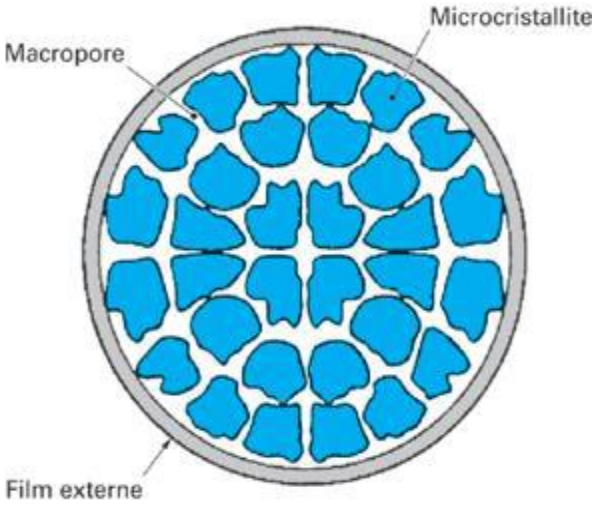


Figure I.4: Structure du volume poreux d'un bon adsorbant **(Sediri.M 2017).**

I.2.6.2. Modèles cinétiques

Pour analyser le processus d'adsorption, les cinétiques obtenues ont été examinées en se basant sur deux modèles de cinétique distincts. Le modèle initial de Lagergreen, élaboré en 1898**(Lagergren.S;Svenska.B.K 1898).** La proposition du modèle du deuxième ordre de Mc Kay en 1984 **(McKay.G 1984)**. L'équation différentielle (I.1) est une équation qui décrit la vitesse d'adsorption.

$$V_t = -\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^n \qquad \text{(I.1)}$$

Où

V_t : vitesse d'adsorption (m/s)

n : L'ordre d'adsorption,

k : Constante de vitesse d'adsorption,

q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'équilibre (mg/g),

q : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme de biomasse à l'instant t (mg/g).

Si l'ordre de la réaction d'adsorption égal à 1, la relation cinétique s'écrira par l'équation (I.2) :

$$\frac{d[q]}{dt} = k[q_e - q] \qquad \text{(I.2)}$$

En l'intégrant entre l'instant initial et un instant t on arrive à l'expression de la cinétique proposée par **Lagergreen, 1898**. Cette cinétique est généralement exprimée par la relation suivante :

$$-log_{10}\left[\frac{q_e-q}{q_e}\right] = \frac{K_1}{2.3}t \qquad \text{(I.3)}$$

Où k_1 est la constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (1/s).

Si l'ordre est égal à 2, l'équation différentielle du second ordre est exprimée selon **(McKay.G 1984)** à partir de l'équation (I.4) :

$$\frac{d[q_t]}{dt} = k[q_e - q_t]^2 \qquad \text{(I.4)}$$

L'intégration de l'équation (I.2) entre l'instant t=0, q_0= 0 et l'instant t donne l'équation suivante I.5.

$$\left[\frac{1}{(q_e-q)}\right] = \left[\frac{1}{q_e}\right] + K_2 t \qquad \text{(I.5)}$$

Où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption du second ordre (g/mg.s).

I.2.7. Isothermes d'adsorption

La capacité maximale atteignable dans les conditions de fonctionnement est principalement influencée par l'équilibre entre les phases impliquées, ce qui détermine la performance de l'adsorption. Une isotherme d'adsorption peut être utilisée pour décrire ce processus, une courbe qui illustre la corrélation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (q_e ou X/m) et la concentration de soluté en solution (C_e). On obtient cette courbe grâce à des essais de laboratoire réalisés à température constante, où des quantités précises d'adsorbant sont incorporées dans des volumes d'eau à traiter. Une fois que le temps de contact est établi, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution afin d'obtenir cette courbe **(Drah.A;Tomic.N.Z;Heinemann.R.J 2017).**

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

$$q_e = \frac{(C_0-C_e).V}{m} = \frac{X}{m} \qquad \text{(I.6)}$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 – C_e).V$

m : masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (L)

Plusieurs auteurs, dont **(Giles.C.H;Smith.D;Huitson.A 1974)**, ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de **(Hinz.C 2001)** et, plus récemment, de **(Limousin.G;Gaudet.J.P;Charlet.L;Szenknect.S;Brathes.V;Krimissa.M 2007)** **(Yous.R;Cherifi.H;Khalladi.R 2021)** présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification.

I.2.7.1. Classification des isothermes d'adsorption.

Les comportements de tous les systèmes adsorbant-adsorbât diffèrent. Quatre classes principales sont identifiées expérimentalement : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) **(Bouziane.N 2007).**

Suite à cette description, nous abordons l'analyse des diverses catégories d'isothermes. Nous entamons avec la méthode la plus courante : l'isotherme de Langmuir.

I.2.7.2. Modèle de Langmuir

L'isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption est rendue compte par la théorie de Langmuir. L'équation de Langmuir, initialement développée pour décrire les processus d'adsorption de gaz sur des solides, est couramment employée dans les systèmes diphasiques liquides-solides.

Selon la théorie initiale de Langmuir, la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre constant et déterminé de sites d'adsorption, et l'adsorption est réversible. Ensuite, d'autres suppositions de validité ont été ajoutées afin de simplifier l'équation : - Chaque site ne peut adsorber qu'un ion,

- Il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent,
- La constante d'adsorption b est dépendante du site d'adsorption **(Yous.R 2019).**

L'équation de Langmuir est de la forme suivante :

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \qquad \text{(I.7)}$$

Où q_e : Quantité d'ions métalliques adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g),

q_m: Quantité maximale d'ions métalliques adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g),

C_e : Concentration d'adsorption à l'équilibre (mg/g),

b : Constante qui est relative à l'affinité des sites d'adsorption (L/mg).

Cette équation peut être simplifiée par l'équation (I.8).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m.b} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{(I.8)}$$

I.2.7.3. Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est couramment employé, même s'il est basé sur des expériences. On suppose que l'affinité (l'énergie d'adsorption) diminue à mesure que la saturation de la surface augmente, une supposition plus proche de la réalité que le modèle de Langmuir.

L'équation du modèle prend la forme de l'équation I. 9 **(Yous.R 2019).**

$$q_e = K_f . C_e^{1/nf} \quad \text{(I.9)}$$

Avec :

K_f et n_f : Des constantes caractéristiques de l'équation de Freundlich. Leur détermination se fait à l'aide de l'équation (I.10).

$$log\, q_e = log\, K_f + \frac{1}{n_f} log\, C_e \quad \text{(I.10)}$$

En fonction de la valeur de 1/nf, la forme de l'isotherme pourra fournir des informations essentielles sur les mécanismes qui régissent l'adsorption du composé sur le solide. Les allures des isothermes qui ont été définies précédemment varient en fonction de la valeur de 1/nf, ce qui permet de distinguer :

- $1/n_f = 1$ l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n_f > 1$ l'isotherme concave de type S;
- $1/n_f < 1$ l'isotherme convexe de type L
- $1/n_f << 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n_f$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant **(Lenoble.V 2003).**

I.2.8. Types d'adsorbants

Dans la plupart des cas, les adsorbants sont utilisés pour séparer les composants d'un mélange en les retenant plus ou moins, grâce à des liaisons dont l'intensité varie en fonction de la nature des molécules présentes dans le mélange **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).** Dans un strict sens, tous les matériaux solides sont des adsorbants. Toutefois, seuls les adsorbants qui possèdent une surface spécifique adéquate (surface par unité de masse) peuvent présenter des avantages pratiques. On examinera en détail deux catégories d'adsorbants.

I.2.8.1. Charbons actifs

Le charbon activé (ou charbon actif) est une poudre noire, légère, principalement composée de matière carbonée avec une structure microporeuse. En réalité, il s'agit d'une variété de charbon de bois qui possède une surface spécifique très importante qui lui confère un fort pouvoir adsorbant. On peut trouver du charbon actif sous deux formes distinctes : en poudre ou en granulés**(Bali. M;Tlili.H 2019).**

Les charbons actifs se constituent de microcristallites de graphite élémentaires qui sont assemblées de manière aléatoire. Ils sont couramment employés pour extraire les vapeurs de solvants et d'hydrocarbures, décolorer les sucres, purifier l'eau et éliminer les odeurs **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**

La structure du charbon actif est principalement caractérisée par deux éléments : la surface spécifique et la porosité. Ils jouent un rôle crucial dans l'évaluation des capacités et des cycles d'adsorption. En utilisant une classification simple, on peut identifier trois catégories de pores **(Szeto.Y.S;McKay.G; Cheung.W.H 2007).**IL s'agit des :

- **Macrospores:** montrent qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores :** montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption.
- **Micropores :** leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

En règle générale, le charbon actif est un adsorbant à micropores ; il sera plus efficace pour les molécules de taille inférieure aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses. Le charbon actif peut provenir d'origines différentes, telles que les Cordia myxa **(Kılıç.M;Janabi.A.S.K 2017)**, Bambou nigérian **(Ademiluyi F. T 2013)**, coquilles de noix de cajou **(Udeye.V 2009)** et les feuilles de safran **(Dowlatshahi.S;Torbati.A.R.H; Loloei.M 2014),** la luffa cylindrica **(Cherifi. H; Bentahar. F;Hanini.S 2013).**

I.2.8.2. Adsorbants minéraux

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

A. Les argiles

Les argiles sont considérées comme étant des matériaux adsorbants intéressants, en raison de leur faible coût, leur abondance sur tous les continents, leur petite taille en condition naturelle (inférieure à 2µm) **(Bouras.O 2003),(Chartie.R;Lansiart.M 2004), (Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021)** fait que ces minéraux développent de grandes surfaces spécifiques. En raison de leur réactivité envers les cations interfoliaires (propriétés d'échange de cations), de leur gonflement et de leur plasticité, les charges électriques présentes sur cette surface donnent à ces argiles des caractéristiques hydrophiles.

Ainsi, ces minéraux sont perçus comme des sources naturelles de protection contre les polluants organiques et inorganiques. En règle générale, le charbon actif est un adsorbant à micropores ; il sera plus efficace pour les molécules de taille inférieure aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

B. La zéolithe

Les zéolithes se distinguent par leur adsorption de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel, composé de tétraèdres SiO_4 et AlO_4, avec une formule globale (AlO_2 M, $nSiO_2$), où M est généralement un métal alcalin ou alcalino-terreux. Plus de 100 variétés de zéolithes existent, avec des différences dans la valeur de n et la structure cristallographique. Les micropores qu'ils possèdent sont constitués de cavités et de canaux, ce qui leur confère des caractéristiques adsorbantes. On les retrouve en poudre, en granulés ou en extrudés. La surface spécifique n'excède pas 900 m^2 /g, cependant, ils ont une bonne capacité de sélectivité **(Fiani.E 2000).**

C. L'alumine activée

On obtient les alumines activées en thermolysant flash le trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$, ce qui donne un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, qui présente une structure poreuse due à la libération de molécules d'eau. Les pores sont recouverts de groupements Al-OH à la surface, et l'adsorption est principalement effectuée par liaison hydrogène. Les alumines activées présentent une morphologie amorphe, une taille moyenne et une affinité pour l'eau. La surface spécifique qu'il est de 300 m^2 /g **(Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S 2020).**

D. Le gel de silice

Les gels de silice sont fabriqués en utilisant du $Si(OH)_4$ en phase aqueuse, provenant d'un silicate de sodium acidifié, ou à partir d'un sol de silice. Les associations Si-OH entraînent la

formation de liaisons hydrogène. Deux catégories de gels de silice existent : les microporeux, qui sont assez hydrophiles, et les macroporeux, qui sont polyvalents, qui se distinguent par la taille des pores, comme le nom l'indique. On peut estimer leur surface spécifique entre 300 et 800 m^2 /g **(Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R 2019).**

I.2.8.3. Adsorbants à base de polymère

La majorité de ces produits sont actuellement en cours de développement et ont des applications spécifiques et restreintes. Un copolymère de styrène et de divinyl benzène est le plus fréquent, où le polystyrène se forme en chaînes liées par des ponts de divinyl benzène, ce qui crée une porosité entre les chaînes. Ces adsorbants se démarquent par leur extrême résistance à l'eau. Ils sont utilisables de manière indépendante ou carbonisés afin de créer des matériaux semblables au charbon actif. Grâce à l'utilisation de fibres polymères initiaux, il est envisageable de fabriquer des tissus en charbon actif.

Le transfert de masse est considérablement plus rapide que pour d'autres adsorbants grâce à un diamètre de fibre d'environ 10 microns. Les particules de charbon actif ont la capacité d'atteindre une surface spécifique pouvant atteindre 2000 m^2/g **(Moreno-Castilla.C 2004).**

I.3. Modélisation par réseaux de neurones

Quand de nouvelles techniques apparaissent, les ingénieurs se posent souvent la question de leur utilité. Cela concerne particulièrement les réseaux de neurones, dont le nom fait référence à la biologie mais qui sont en réalité des outils mathématiques et statistiques. Bien que les réseaux de neurones soient considérés comme biologiques, leurs applications sont généralement hors du domaine de la neurobiologie **(Pauletto.P.S; Dotto.G.L; Salau.N.P.G 2020).**

Pendant la dernière décennie, le domaine des réseaux de neurones a connu une évolution significative et a développé de multiples applications dans le secteur industriel. Maintenant, ils sont employés dans différents secteurs tels que la gestion, la production, la vérification de la qualité, la conception de produits, l'analyse financière, la détection de fraudes, l'approbation de prêts, la reconnaissance vocale et l'exploration de données. Prenons par exemple l'utilisation de réseaux neuronaux par les logiciels antivirus afin de repérer les instructions associées aux virus. De plus, lors de vos achats en ligne, un réseau de neurones examine vos habitudes d'achat afin de vous suggérer des produits qui pourraient vous intéresser **(Karri. R. R; Sahu. J. N 2018).**

L'objectif de cette section est de présenter de manière structurée les principales préoccupations de la recherche en intelligence artificielle, en mettant en évidence ses techniques principales, en particulier celles utilisées dans le domaine de la modélisation du phénomène d'adsorption. On considère qu'un neurone artificiel joue un rôle essentiel dans le traitement de l'information. Il reçoit les informations et génère un résultat à la sortie **(Sediri.M 2017).**

Les réseaux artificiels de neurones, également appelés réseaux connexionnistes, reposent sur des modèles qui cherchent à reproduire les cellules du cerveau humain et leurs interactions. Dans l'ensemble, l'objectif est de réaliser des calculs complexes et de déterminer, grâce à l'apprentissage, une relation non linéaire entre des données numériques et des paramètres **(Ammi.Y;Khaouane.L;Hanini.S 2018).**

Les réseaux de neurones sont basés sur l'idée principale suivante : Un neurone, également connu sous le nom de neurone formel, est une unité simple capable de réaliser des calculs simples. Ensuite, plusieurs de ces unités sont connectées en réseau afin de résoudre un problème plus complexe. Le type et la complexité de l'application en question influencent la structure, la taille du réseau et le mécanisme d'apprentissage utilisé **(Gheraba.L 2020).**

I.3.1. Neurone biologique

Les deux hémisphères latéraux du cerveau humain sont connectés par le corps calleux et d'autres ponts axonaux. Il a une taille inférieure à deux kilogrammes et renferme mille milliards de cellules, dont 100 milliards sont des neurones en réseau.

La cellule vivante appelée neurone biologique (figure I.5) est spécialisée dans la gestion des signaux électriques. Les axones sont des liaisons qui relient les neurones les uns aux autres. Ces axones auront eux-mêmes un impact significatif sur le comportement logique global.

Les signaux électriques sont transmis de la sortie d'un neurone à l'entrée (synapse) d'un autre neurone par eux. Les neurones procèdent à une synthèse des signaux reçus en entrée et en fonction du résultat obtenu, ils produisent un courant **(Roubehie Fissa. M 2021).**

Les neurones se composent de quatre parties principales, les dendrites, sur lesquelles les autres cellules entrent en contact synaptique : c'est grâce aux dendrites que les signaux sont reçus. Le noyau, également appelé corps de la cellule, est l'unité de traitement. Les messages accumulés dans le corps de la cellule sont transmis par l'axone. Finalement, en quittant le neurone, on peut observer les synapses, qui permettent à la cellule de communiquer avec

d'autres neurones. Ces synapses sont des points de connexion par lesquels les signaux de la cellule sont transmis **(Derras.B 2011).**

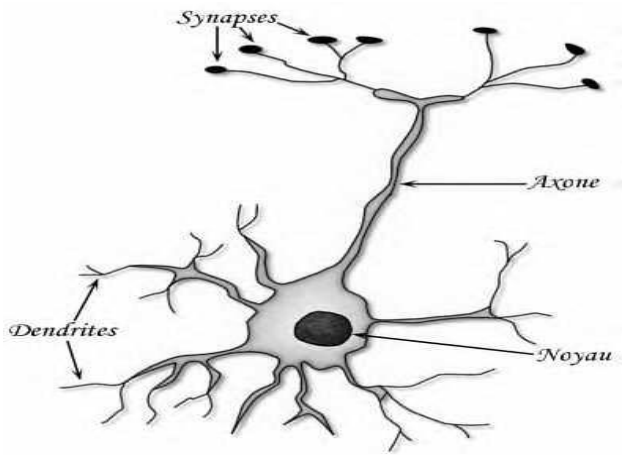


Figure I.5 : Exemple de neurone biologique. **(Jayet.A 2002)**

Les impulsions électriques ou potentielles d'action sont transmises par un neurone stimulé à d'autres neurones. Ces impulsions se répandent tout au long de la seule axone de la cellule. Dans les synapses, où les neurones se rencontrent, ces impulsions sont transformées en signaux chimiques.

Lorsque les excitations s'accumulent jusqu'à atteindre un seuil d'activation donné, le neurone génère un potentiel d'action pendant une durée de 1ms. Le neurone qui émet le signal est connu sous le nom de neurone pré-synaptique, tandis que celui qui le recevra est appelé neurone post-synaptique **(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021).**

I.3.2. Neurone formel

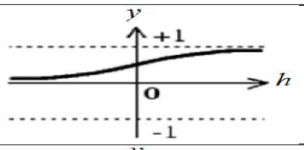
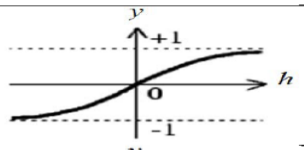
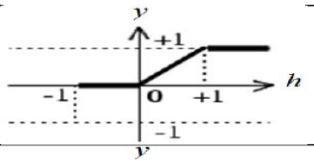
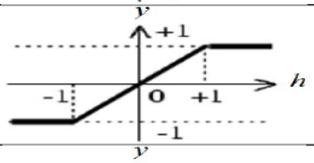
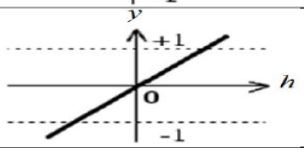
Le neurone formel joue un rôle crucial au sein d'un réseau de neurones. On peut le voir comme un opérateur qui reçoit un nombre variable d'entrées (x_1,..., x_n) provenant de l'extérieur ou d'autres neurones, chacune de ces entrées étant pondérée par un poids appelé poids synaptique (w_1,..., w_n), et qui fournit une sortie uniquement lorsque la somme dépasse un seuil interne donné. La sortie est une fonction non linéaire (f) d'une combinaison linéaire (p) des entrées (x_i). Mathématiquement, ceci peut être modélisé par les équations suivantes:

$$p = w_0 + \sum_{i=1}^{n}(w_i x_i) \quad \text{(I.11)}$$

$$y = f(p) = f(w_0 + \sum_{i=1}^{n}(w_i x_i)) \quad \text{(I.12)}$$

Précisons que le poids (w_i) est affecté à une entrée constante appelé "biais". (*f*) est appelée fonction d'activation, et est appliquée à ce potentiel (*p*). Différentes catégories de fonctions d'activation sont employées afin de restreindre l'amplitude du signal de sortie du neurone et de reproduire l'effet de seuil observé chez les neurones biologiques (Tableau I.7). Toutefois, il y a certaines fonctions qui sont les plus couramment employées, comme la fonction sigmoïde, la fonction arctangente et la fonction hyperbolique tangente. Conceptuellement le fonctionnement du neurone formel peut être représenté par le modèle de la figure (I.6) **(Dreyfus.G;Martinez.J.M;Samuelides.M;Gordon.M.B;Badran.F;Thiria.S 2008).**

Tableau I.7 : Formes et graphes de quelques fonctions d'activation usuelles **(Gheraba.L 2020).**

Type de fonction d'activation	formules	Graphes
Logistique-sigmoïde	$y = \frac{1}{1+e^{-h}}$	
Tanh-sigmoïde	$y = \frac{e^{h}-e^{-h}}{e^{h}+e^{-h}}$	
Linéaire Logistique-Sigmoïde	$y = \begin{cases} 0 & h < 0 \\ 1 & h > 1 \\ h & sinon \end{cases}$	
Linéaire Tanh-sigmoïde	$y = \begin{cases} -1 & h < -1 \\ 1 & h > 1 \\ h & sinon \end{cases}$	
Linéaire	$y = h$	

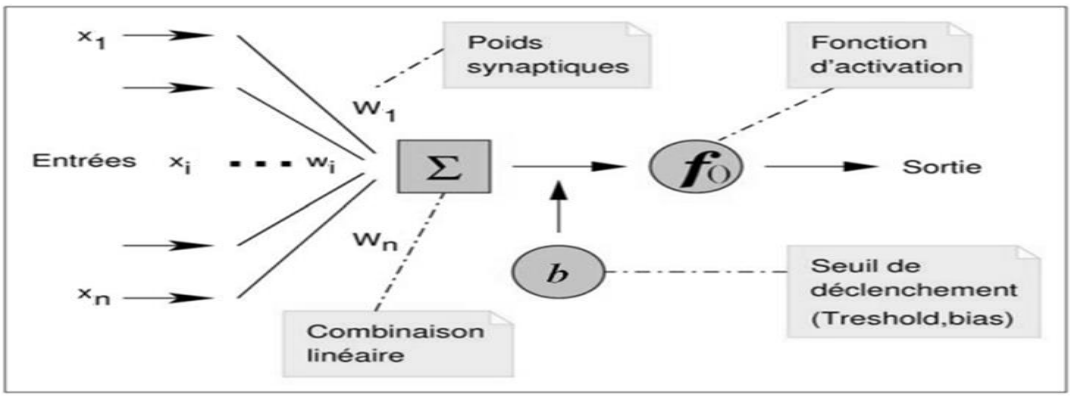


Figure I.6 : Structure générale du neurone formel

(Pavan Kumar.G.V.S.R;Avinash Malla.K;Yerra.B;Rao.K.S 2019).

I.3.3.Les Réseaux de neurones artificiels

Les réseaux de neurones artificiels rassemblent plusieurs neurones formels qui sont connectés entre eux de différentes façons. La topologie d'un réseau est déterminée par sa fonction d'activation, qui détermine le type de connexion entre les différents neurones du réseau, ainsi que par les méthodes d'apprentissage utilisées pour établir une relation non linéaire optimale en approximation des variables d'entrée et de sortie **(Ashrafi.M; Borzuie.H;. Bagherian.G; Chamjangali.M.A; Nikoofard.H 2020).**

I.3.3.1. Principe de réseau de neurone

On considère le réseau de neurones artificiels comme un processeur fondamental. Il est confronté à différentes variables d'entrée. Le poids de chaque entrée correspond à la force de la connexion. Chaque cellule neuronale est constituée d'une sortie qui se ramène pour alimenter un nombre variable de cellules neuronales.

Le neurone a réalisé trois tâches suivantes :

A. Calcul : chaque entrée est multipliée par un paramètre appelé poids de connexion.

B. La somme des entrées pondérées est effectuée par lui.

C. Activation signifie que cette somme est passée par une fonction d'activation. La sortie prédite par le réseau de neurones est la valeur obtenue qui sera transmise aux neurones suivants **(Sediri.M 2017)**.

La figure (I.7) illustre la comparaison entre le neurone artificiel et le neurone biologique. L'inspiration de chaque élément de neurone artificiel provient du neurone biologique.

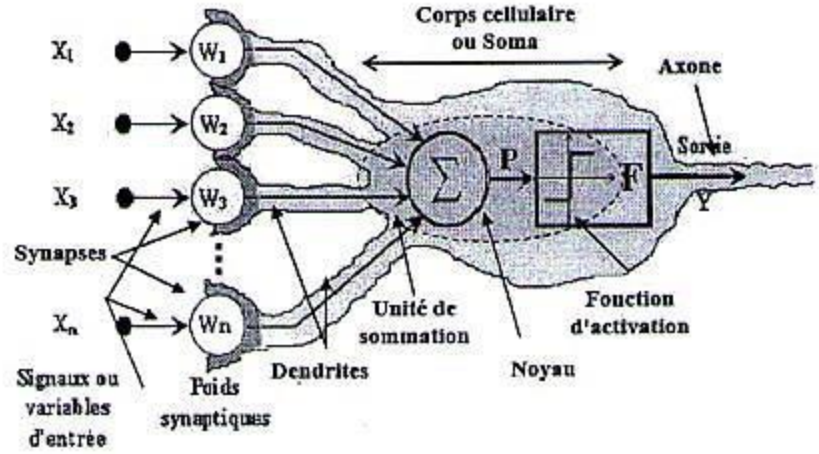


Figure I.7 : Comparaison entre le neurone biologique et artificiel **(Si-Moussa. C 2010).**

I.3.3.2. Topologies

Les neurones sont reliés les uns aux autres de différentes façons. (a) Réseaux multicouches avec des connexions totales, (b) avec des connexions locales, (c) avec des connexions complexes et (d) avec des connexions récurrentes (dynamiques) au niveau des couches (Figure I.8).

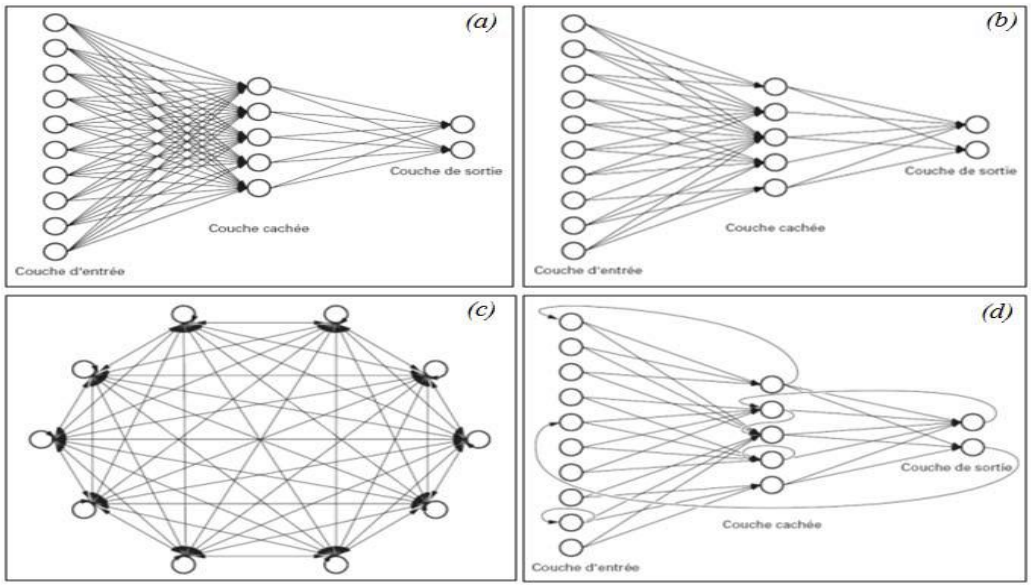


Figure I. 8 : Topologies des RNA**(Gulzar.A;Ihsanullah.I;Mu.N;Mika.S 2022).**

Deux catégories de réseaux de neurones peuvent être identifiées à partir de la figure I.8 : les réseaux non bouclés ou statiques (a) et (b) et les réseaux bouclés (c) et (d).

I.3.3.3. Architecture d'un réseau de neurones

Un réseau neuronal consiste en un réseau de plusieurs neurones, habituellement structuré en couches. Les deux couches principales de ce réseau sont une d'entrée et une de sortie, qui sont reliées par le biais de couches de connexions modifiables appelées cachées.

Les réseaux de neurones peuvent être classés en deux catégories : les réseaux non bouclés et les réseaux bouclés.

A. **Réseaux non bouclés :** Ces réseaux diffusent l'information des entrées vers les sorties sans aucune rétroaction. Le neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et de la couche précédente par des connexions, sans qu'il y ait de connexions entre les neurones d'une même couche.

Les réseaux de neurones non bouclés sont principalement employés pour réaliser des tâches d'approximation de fonctions non linéaires et de modélisation de processus statiques non linéaires **(Ahmad. Z;Yao. L;Lian. Q 2020).**

B. Réseaux bouclés : Les connexions récurrentes dans les réseaux de neurones bouclés permettent de ramener l'information en arrière par rapport au sens de propagation défini dans un réseau non bouclé. Ainsi, un réseau de neurones bouclé est un système en constante évolution, contrôlé par des équations différentielles. Étant donné que la plupart des applications sont réalisées par des programmes d'ordinateurs, nous nous situons dans le domaine des systèmes à temps discret, où les équations différentielles sont substituées par des équations aux différences **(Gheraba.L 2020).**

I.3.3.4. Perceptron multicouche

Le perceptron multicouche (Multi layer perceptron MLP) est un réseau de neurones non bouclé caractérisé par une structure bien particulière**(Roubehie Fissa. M 2021).** La structure de ce genre de réseau est présentée dans la figure I.9. Les neurones sont structurés en différentes couches où les informations se déplacent dans un seul sens, de l'entrée vers la sortie. Les neurones d'une seule couche ne sont pas reliés les uns aux autres. Le résultat d'un neurone ne peut être transmis qu'à un neurone situé dans une couche supérieure à celle-ci. Le réseau est constitué de différentes couches, qui sont généralement appelées :

A. Couche d'entrée

La première couche du réseau est appelée la couche d'entrée. Elle est composée de neurones, chacun représentant une caractéristique ou une variable d'entrée. Les neurones de cette couche transmettent simplement les valeurs d'entrée à la couche suivante sans aucun traitement. Chaque neurone correspond à une caractéristique dans les données d'entrée.

B. Couches Cachées

Entre les couches d'entrée et de sortie, il peut y avoir une ou plusieurs couches cachées. Ces couches sont où le réseau effectue la plupart de ses calculs. Les neurones dans chaque couche cachée traitent les informations de la couche précédente et les transmettent à la couche suivante. Ces neurones appliquent des sommes pondérées et des fonctions d'activation pour transformer les données**(Rebouh.S; Bouhedda.M; Hanini.S;Djellal.A 2015).**

C. Poids et Connexions

Chaque connexion entre les neurones (synapse) a un poids associé. Ces poids sont appris pendant le processus d'entraînement. Les poids déterminent la force de la connexion et jouent un rôle crucial dans la modélisation des relations complexes au sein des données **(Bouhedda.M 2011).**

D. Couche de sortie

La couche finale du réseau est appelée la couche de sortie. Son nombre de neurones dépend de la nature de la tâche. Pour la classification binaire, elle pourrait avoir un neurone, tandis que pour les tâches de classification multi-classe ou de régression, elle pourrait avoir plusieurs neurones. Les neurones dans la couche de sortie produisent les prédictions finales du réseau basées sur les calculs effectués dans les couches cachées **(Rebouh.S; Bouhedda.M; Hanini.S;Djellal.A 2015).**

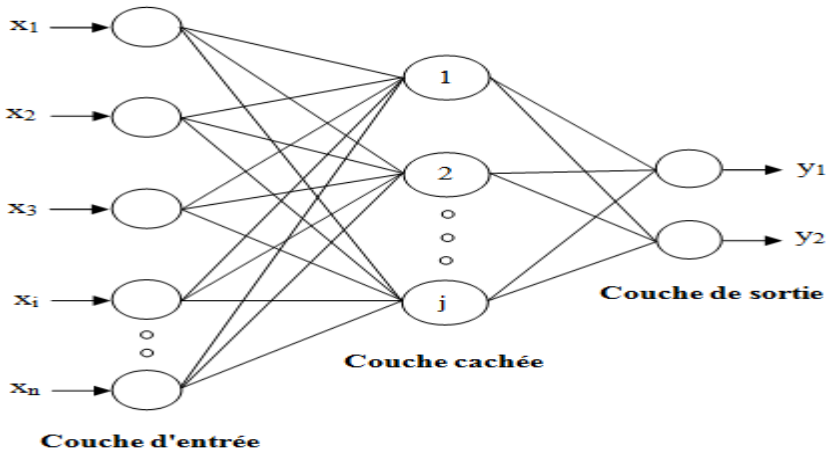


Figure I.9 : Perceptron multicouche**(Kiraz.A;Canpolat.O; Erkan.E;Özer.F 2019).**

I.3.3.5. Optimisation de la structure du réseau

Différentes méthodes empiriques sont utilisées pour déterminer l'architecture optimale, en utilisant plusieurs tests statistiques de validation. Comme indiqué précédemment, le Perceptron Multicouches a été choisi comme fondement du modèle. Nous mettrons en place une structure de ce réseau en indiquant le nombre de couches et de neurones dissimulés afin que le réseau puisse reproduire ce qui est déterminant dans les informations.

D'autres paramètres statistiques des phases d'apprentissage et de test confirment également la performance du modèle de PMC, correspondant au nombre optimal de neurones de la couche cachée **(Karri. R. R; Sahu. J. N 2018).**

I.3.3.6. Apprentissage

Après avoir sélectionné l'architecture, elle doit passer par une étape d'apprentissage. Il s'agit de calculer les poids (w_i) de manière à ce que les sorties du réseau de neurones soient aussi proches que possible des sorties souhaitées pour les exemples utilisés lors de l'apprentissage. Il s'agit de la valeur de la fonction que l'on souhaite approcher ou de la sortie du processus que l'on souhaite représenter **(Shailendra.B; Saurabh.J ;Somen.J 2020).**

Ainsi, l'apprentissage correspond à la phase de développement du réseau où les coefficients de régression sont ajustés jusqu'à ce que le comportement souhaité soit obtenu.

Les RNA sont fréquemment mentionnés dans la littérature qui explique la création d'un système complexe non linéaire. Dans cette optique, la structure les plus couramment employée des RNA à rétropropagation est le réseau avec une ou plusieurs couches dissimulées en utilisant l'algorithme d'apprentissage de Levenberg-Marquardt **(Liao.S.H;Wen.C.H 2007).**

Dans un réseau neuronal à rétropropagation, la fonction de transfert typique de l'élément élémentaire (le neurone) d'un RNA est la tangente hyperbolique. Dans ce cas, la sortie (z), de $i^{éme}$ neurone est calculée par l'équation(I.13).

$$z_i = \tanh(as) = \frac{e^{as} - e^{as}}{e^{as} + e^{as}} \quad \text{(I.13)}$$

Ou (a) est le coefficient qui définit la pente de la fonction sigmoïdale de l'expression de (s) est donnée par l'équation (I.14).

$$s = \sum_i w_{ij} x_{ij} - b_i \quad \text{(I.14)}$$

Ou (x_{ij}) est l'entrée de $i^{ème}$ neurone donnée par le $j^{ème}$ neurone de la couche précédente ; (w_{ij}) est le poids de connexion de $i^{ème}$ neurone avec le $j^{ème}$neurone de la couche précédente ; et (b_i) est le biais du $i^{ème}$ neurone.

L'utilisation d'un ANN exige de passer par trois phases distinctes.

- Au cours de la phase d'apprentissage, RNA est contraint de fournir les sorties souhaitées correspondant aux entrées souhaitées (données d'apprentissage). Pendant cette phase, la qualité de l'apprentissage de RNA est évaluée en utilisant des indices de performance appropriés calculés pour des données de référence (données de test) qui diffèrent mais sont cohérentes avec les données d'apprentissage.
- Le processus de validation consiste à vérifier la capacité de généralisation de le RNA en utilisant d'autres données (données de validation) qui diffèrent totalement des données utilisées dans la phase précédente
- La phase de production consiste à ce que le RNA puisse fournir les sorties nécessaires correspondant à toute entrée **(Rebouh.S 2015).**

Il existe deux types d'apprentissage, supervisé ou non supervisé.

- Lorsque les exemples sont composés de couples de valeurs du type : (valeur d'entrée, valeur de sortie souhaitée), on parle d'apprentissage supervisé. Le problème principal de l'apprentissage supervisé réside dans la détermination du vecteur des poids (w_i) d'un réseau capable de lier ces informations, étant donné un ensemble d'apprentissage de n couples (entrée-sortie associée) **(Gheraba.L 2020).**

- On considère que l'apprentissage est non supervisé lorsque seules les valeurs d'entrée sont accessibles. Dans cette situation, les exemples exposés à l'entrée entraînent une adaptation autonome du réseau pour générer des valeurs de sortie similaires aux réponses à des valeurs d'entrée similaires **(Gheraba.L 2020).**

A. Algorithme de Levenberg-Marquardt

Dans la phase d'apprentissage plusieurs algorithmes peuvent être utilisés, l'un des plus notoires est celui de l'algorithme de Levenberg-Marquardt qui est utilisé pour modifier les valeurs de (w_{ij}) et (b_i) au moyen d'un processus adaptatif qui minimise les erreurs (absolue, quadratique moyenne) des neurones des sorties (apprentissage supervisé) sur la base des relations données par les équations (I.15) et(I.16).

$$w_{ij}(k) = w_{ij}(k-1) - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T \varepsilon_i(k-1) \quad \text{(I.15)}$$

$$b_i(k) = b_{ij}(k-1) - [J^T J + \mu I]^{-1} J^T \varepsilon_i(k-1) \quad \text{(I.16)}$$

Ou ($\mathbf{J}$) est la matrice Jacobéenne qui contient les dérivées premières des erreurs du réseau neuronal par rapport aux poids et biais, (k) est l'itération en cours de l'algorithme d'apprentissage, (ε_i) est l'erreur de sortie du $i^{\text{ème}}$ neurone et (μ) est le coefficient d'apprentissage.

La progression de l'apprentissage de RNA est contrôlée au moyen d'un indice qui est l'erreur quadratique moyenne (MSE) ou l'expression est donnée par la relation (I.17)

$$MSE = \frac{1}{M}\sum_{k=1}^{M}\sum_{i=1}^{L}(y_i^k - z_i^k)^2 \quad \text{(I.17)}$$

Ou (M) est le nombre d'itérations de l'algorithme de Levenberg-Marquardt, (L) est la dimension de la couche de la sortie, et (y_i) est la $i^{\text{ème}}$ sortie désirée de l'ANN, (k) est l'itération en cours de l'algorithme d'apprentissage **(Rebouh.S 2015).**

Dans les phases de validation et de test, les sorties de RNA sont calculées par des sommes et des produits simples, dont le nombre est lié seulement à l'architecture de RNA choisi**.**

B. **Principe d'apprentissage**

L'apprentissage supervisé est le mode d'apprentissage utilisé pour la modélisation des systèmes. En premier lieu, on sélectionne un RNA à structure multicouche en attribuant des valeurs aléatoires pour les poids synaptiques (w_{ij}), ou on fournit à la fois les entrées et la sortie souhaitées. Après avoir traité les entrées, le RNA compare sa sortie obtenue à la sortie souhaitée (figure I.10). Par la suite, les erreurs se répandent dans le système et sont exploitées par celui-ci afin d'ajuster les poids de RNA en utilisant l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cette procédure est en cours de manière constante et à chaque fois, les poids sont actualisés. Pendant le processus d'apprentissage d'un réseau, un ensemble de données est traité à plusieurs reprises en utilisant un algorithme d'apprentissage **(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021).**

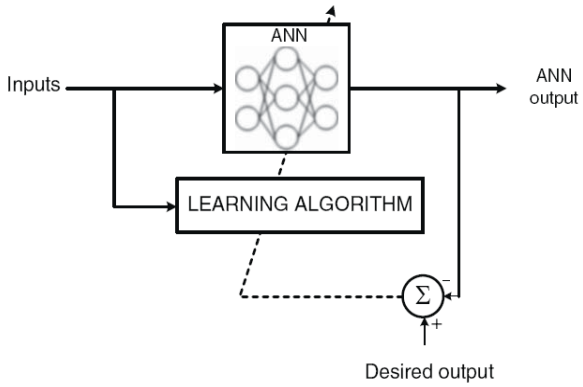


Figure I.10 : Apprentissage supervisé par IA **(Rebouh.S 2015).**

C. Méthodologie de synthèse

L'organigramme présenté dans la figure I.11. Illustre la synthèse des réseaux de neurones artificiels. Quatre étapes sont suivies pour créer une base de données fiables et représentatives : - Regroupement de données, - Choix des entrées et de la sortie du modèle neuronal, - Préparation de la base de données, - Classification des données.

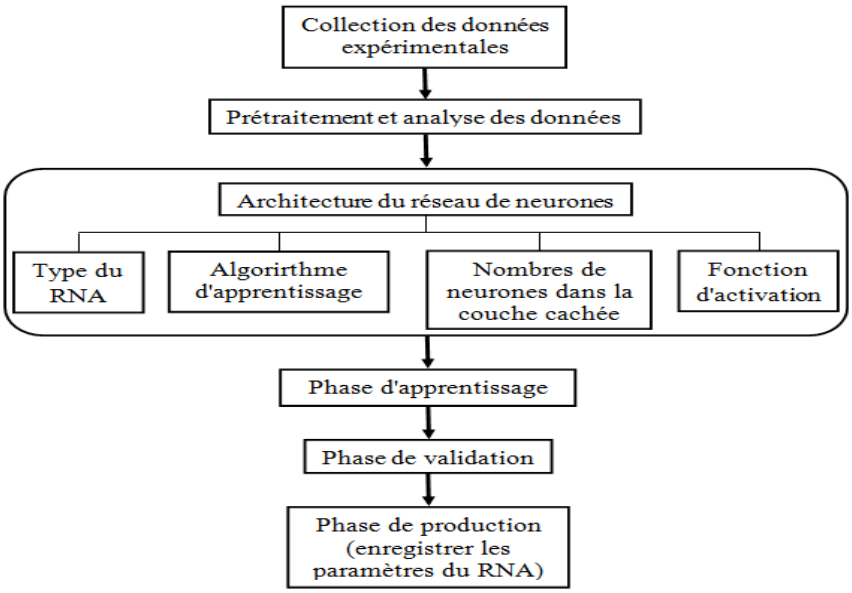


Figure I.11 : Organigramme de la synthèse d'un modèle neuronal.

D. Préparation et mise en forme des données

La modélisation d'un RNA se déroule en trois étapes : l'apprentissage, la validation et la production. Chaque étape requiert une quantité de données provenant de la base de données d'apprentissage, et habituellement, on utilise :

- 80% des données pour l'apprentissage ;
- 10% des données pour le test ;
- 10% des données pour la validation.

E. Normalisation partielle de la base de données

La normalisation joue un rôle crucial dans la préparation des informations. Dans la plupart des situations, cela devient une nécessité pour les données d'entrée, car les modèles statiques utilisent fréquemment des fonctions de transfert de type sigmoïde borné **(Rebouh.S 2015).**

I.3.4.Modélisation de l'adsorption par les techniques d'intelligence artificielle

De nos jours, l'analyse de la cinétique d'adsorption et l'amélioration des paramètres qui régulent ce processus suscitent toujours un vif intérêt en raison de sa pertinence particulière dans l'évaluation de l'adsorbant et de son utilisation. Il sera proposé des modèles plus délibérés mais complexes en se basant sur le mécanisme d'adsorption et l'analyse de diffusion. Ces nouveaux modèles ont pour objectif de décrire de manière plus précise les performances

d'un adsorbant spécifique, et d'aider à mieux appréhender le processus d'adsorption**(Bhagat.S.K;Tung.M;Yaseen.T; and Mundher.Z 2020).**

I.3.4.1.Modélisation par réseaux de neurones artificiels

En 1943, Mc Culloch et Pitts ont créé le tout premier modèle neuronal **(McCulloch.W.S;Pitts.W 1943)** en se basant sur une analogie presque directe avec le neurone biologique. Le neurone formel a été décrit en se basant sur les critères suivants :

1. Le neurone reçoit des signaux (qui peuvent être des potentiels) émis par d'autres neurones dont les sorties sont connectées à ses entrées.
2. Le neurone calcule la somme de ces signaux, pondérés par des coefficients appelés poids synaptiques (w_0)
3. Si cette somme dépasse un certain seuil, le neurone s'active et transmet un signal ; sinon il ne transmet rien, on dit alors que le neurone a une activité tout ou rien

Le réseau neuronal artificiel (RNA) est un modèle très simplifié de la structure d'un réseau biologique **(Mandal.S;Mahapatra.S.S;Sahu.M.K;Patel.R.K 2015).** Le RNA est principalement traité par un neurone artificiel (ou simplement un neurone). En recevant des entrées provenant d'autres sources, un neurone biologique les combine, effectue généralement une opération non linéaire sur le résultat, puis émet le résultat final**(Bouhedda.M 2011).**

L'avantage majeur de RNA réside dans le fait qu'il ne nécessite pas de modèle mathématique car il apprend à partir d'exemples et reconnaît des modèles dans une série de données d'entrée et de sortie sans aucune hypothèse préalable sur leur nature et leur interrelation **(Mandal.S;Mahapatra.S.S;Sahu.M.K;Patel.R.K 2015).** Le RNA représente une excellente option par rapport à la modélisation empirique traditionnelle qui repose sur des régressions polynomiales et linéaires **(Bouhedda.M 2011).**

Il y a peu d'études dans la littérature concernant les difficultés d'adsorption de métaux lourds à l'aide de RNA. Certains écrivains / chercheurs ont cherché à obtenir les informations les plus précises du système binaire d'équilibre ajusté par rapport aux modèles d'isothermes d'adsorption classiques. En utilisant l'algorithme d'apprentissage de rétro-propagation (BP) de l'anglais back propagation, nous avons analysé les conséquences de différents paramètres de fonctionnement tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale des ions, le pH initial, la température de l'environnement et le temps de contact sur la capacité d'adsorption. De plus, diverses méthodes de formation BP ont été évaluées en fonction de leurs résultats **(Rebouh.S 2015).**

I.3.4.2.Modélisation par algorithmes génétiques

La méthode de recherche générale stochastique appelée algorithme génétique (GA) consiste à générer de nouvelles populations d'individus à partir des populations existantes de manière itérative. Pour calculer une nouvelle population, l'AG utilise des mécanismes stochastiques tels que la sélection, le croisement et la mutation sur une population initialement sélectionnée de manière aléatoire **(Kiraz.A;Canpolat.O; Erkan.E;Özer.F 2019).**

(Yasin.Y;Ahmad.F.B.H;Ghaffari-Moghaddam.M;Khajeh.M 2014) ont utilisé un réseau de neurones artificiels (RNA) et algorithme génétique (GA) comme outils de simulation et d'optimisation de l'élimination des ions des plomb en solutions aqueuses en utilisant les doubles couches d'hydroxydes tartrate Mg-Al intercalé comme adsorbant. Un modèle prédictif a été créé en utilisant un modèle RNA multicouche entraîné par un algorithme Levenberg-Marquardt (LM). Le modèle utilise différentes variables d'entrée telles que le temps, le pH de la solution, le dosage de l'adsorbant et la concentration des ions de plomb, tandis que la variable de sortie est le pourcentage d'élimination des ions de plomb.

I.3.5. Propriété et intérêt fondamental des réseaux de neurones artificiels

- L'approximation parcimonieuse

Une caractéristique essentielle des réseaux de neurones artificiels justifie leur intérêt grandissant et leur capacité à intervenir dans des domaines très variés, ce qui les distingue des techniques traditionnelles de traitement des données.

- Les réseaux de neurones sont des approximateurs universels : Cette propriété a été démontrée par **(Cybenko.G 1989)** et **(Funahashi.K.I 1989)** et peut s'énoncer de la manière suivante: Il est possible d'approcher de manière uniforme et précise toute fonction bornée suffisamment régulière dans un domaine spécifique de l'espace de ses variables grâce à un réseau de neurones qui comprend une couche de neurones cachés en nombre limité, tous ayant la même fonction d'activation et un neurone de sortie linéaire. Les réseaux neuronaux requièrent moins d'ajustements de paramètres (comme les poids des connexions) que les approximateurs universels couramment employés tels que les polynômes **(Pauletto.P.S; Dotto.G.L; Salau.N.P.G 2020).**

-Parcimonie : Au moment de représenter un processus à partir de ses données, l'objectif est toujours d'obtenir les résultats les plus satisfaisants possibles en utilisant un nombre limité de paramètres **(Gheraba.L 2020).** On dit que l'on cherche l'approximation la plus parcimonieuse.

Afin de fournir une précision donnée à un modèle non linéaire, un RN nécessite moins de paramètres ajustables que les méthodes de régression traditionnelles (comme la régression polynomiale). Cependant, la quantité de données requise pour adapter le modèle est directement liée au nombre de ses paramètres.

Dans la figure I.12, on peut observer comment le nombre de paramètres d'un polynôme et d'un réseau de neurones évolue en fonction du nombre de variables. En réalité, lorsque plus de deux variables sont impliquées dans un problème, les réseaux de neurones sont généralement préférés aux autres méthodes car ils requièrent moins de variables **(Derras.B 2011).**

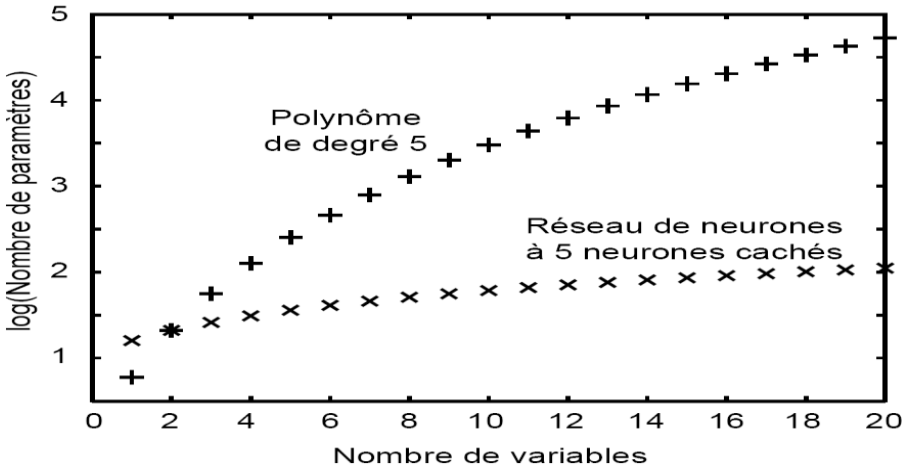


Figure I.12 : Variation du nombre de paramètres (les poids) en fonction du nombre de variables pour un modèle polynomial et pour un réseau de neurones**(Gheraba.L 2020).**

Les variables d'entrée sont utilisées pour les RNA. En prenant en compte cette caractéristique essentielle, les réseaux de neurones se présentent comme une méthode de régression non linéaire efficace qui fait partie des statistiques appliquées.

I.3.6. Domaines d'application

Les principaux domaines d'utilisation des réseaux de neurones sont inévitablement liés aux caractéristiques mentionnées précédemment. Dans les sections suivantes, nous exposons quelques exemples afin de démontrer l'étendue étendue de leur utilisation.

I.3.6.1. La régression non linéaire, ou modélisation de données statiques

Il existe une grande diversité de phénomènes statiques qui se distinguent par une relation déterministe entre les causes et les effets ; les réseaux de neurones sont de bons candidats pour représenter de telles relations à partir d'observations expérimentales, à condition qu'elles soient suffisamment nombreuses et précises**(Karri. R. R; Sahu. J. N 2018).**

I.3.6.2. La modélisation de processus dynamiques non linéaires

Il s'agit de représenter un processus en utilisant un ensemble d'équations mathématiques qui décrivent le comportement dynamique du processus, c'est-à-dire comment ses sorties évoluent en fonction de l'évolution de ses entrées **(Rivals.I;Personnaz.L 2003).** Si le phénomène que l'on souhaite modéliser n'est pas linéaire, un réseau de neurones peut être bénéfique pour résoudre ce problème.

I.3.6.3. La commande de processus

La gestion d'un processus implique la création d'un système comprenant un organe qui évalue la commande à appliquer au processus afin de garantir un comportement dynamique spécifié par des exigences spécifiques : régulation à proximité d'un point de fonctionnement, suivi d'une trajectoire de consigne, gestion optimale...

L'ensemble commande / processus peut donc être considéré comme un système qui réalise une fonction (non linéaire) qu'un réseau de neurone peut approcher **(Sediri.M 2017).**

I.3.6.4. La classification

Une autre grande problématique industrielle réside dans l'attribution automatique d'un objet à une classe, parmi d'autres classes envisageables. Les réseaux de neurones ont la capacité d'estimer de manière précise la probabilité d'appartenance d'un objet inconnu à une classe parmi plusieurs possibles en raison de leur qualité d'approximateurs universels**(Kiraz.A;Canpolat.O; Erkan.E;Özer.F 2019).**

Au cours de cette section, nous avons examiné une vue d'ensemble des réseaux de neurones. Les caractéristiques essentielles des réseaux de neurones ont été exposées, ce qui explique leur intérêt grandissant et leur capacité à résoudre de nombreux problèmes de modélisation et de classification. Afin d'obtenir de bons résultats, il est important de prendre quelques précautions lors de la mise en place des réseaux de neurones :

- Il est important de vérifier que les réseaux de neurones ne sont pas linéaires, car ils sont des approximateurs parcimonieux des fonctions non linéaires. Pour un modèle linéaire, l'utilisation d'un modèle polynomial plus simple, par exemple, permet de réduire les coûts de calcul par rapport aux réseaux de neurones.

- Une séquence d'apprentissage, de test et de validation adéquate (fournir des données adéquates et représentatives ; identifier les paramètres qui ont une influence importante sur la résolution du problème) ; et un algorithme d'apprentissage efficace.

La méthode des RNA est une méthode de régression non linéaire efficace. Les mots équivalents entre les méthodes de réseaux de neurones et statistiques sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Tableau I.8 : Glossaire réseaux de neurones / statistiques **(Gheraba.L 2020).**

Réseau de neurones	Statistiques
Architecture	Fonction de régression
Apprentissage	Estimation
Poids	Paramètres
Apprentissage supervisé	Régression / Classification
Réseau de neurones	Modèle
Grand : 100 000 poids	Grand : 50 paramètres
Ensemble d'apprentissage	Observations / Echantillon
Grand : 50 000 exemples	Grand : 200 cas
Généralisation	Interpolation, extrapolation

I.3.7. Travaux réalisés sur la modélisation de l'adsorption statique

Il existe de nombreuses études sur la modélisation de l'adsorption en mode discontinu dans la littérature. Quelques recherches sont évoquées :

- L'étude réalisée par Khezami et Capart**(Khezami. L; Capart. R 2003)** a analysé l'adsorption du chrome Cr(VI) sur du charbon activé à la potasse et sur du charbon activé à l'acide phosphorique. Le charbon activé à la potasse a démontré une capacité d'adsorption supérieure à celle du charbon activé à l'acide phosphorique. À un pH de 3, à une température de 25°C et à une concentration initiale $[Cr]_0$ de 200 mg/l, l'adsorption a atteint son apogée. Environ 99 % du Cr(VI) était extrait avec le charbon activé à la potasse, tandis qu'il était légèrement moins élevé avec le charbon activé à l'acide phosphorique, atteignant environ 94 %.

- Dans l'étude menée par Wang, X et ses collègues **(Wang. X. S; Li. Z. Z; Sun. C 2009)**, cinq adsorbants naturels (Laminaria japonica, p. Yezoensis Ueda, son de riz, son de blé et coque de noix) ont été utilisés pour l'adsorption du cuivre Cu(II). Pour l'adsorbant "Laminaria japonica", les essais d'équilibre ont été observés conformes à l'équation de Hill-der Boer pour des concentrations initiales comprises entre 0 et 200 mg/l. Des isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été établies.

Pour les autres adsorbants, il a également été constaté que l'équilibre statique était en corrélation avec les isothermes de Freundlich et de Langmuir. Les capacités d'adsorption de Langmuir ont été mesurées à environ 5,04 ; 10,41 ; 6,85 et 3,52 mg/g à une température de 20°C, respectivement, pour p. Yezoensis Ueda, son de riz, son de blé et coque de noix. De plus, les paramètres thermodynamiques (ΔS, ΔH, ΔG) ont été calculés. Les essais cinétiques en batch ont montré une meilleure corrélation avec l'équation du pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation R^2 allant de 0,9816 à 0,9993.

- Yetilmezsoy, K et Demiral, S **(Yetilmezsoy. K; Demiral. S 2008)** En utilisant les coquilles de pistaches d'Antep comme adsorbants, un réseau de neurones artificiel (RNA) a été développé par Yetilmezsoy, K et Demiral, S pour prédire l'adsorption de Pb(II) à partir d'une solution aqueuse. Différents algorithmes ont été testés afin d'évaluer leurs performances, et ils ont conclu que l'algorithme de Levenberg-Marquardt est le plus performant. L'algorithme a généré une erreur quadratique moyenne (EQM) d'environ 0,00022, avec un coefficient de corrélation satisfaisant de 0,936.
- Zaki Uddin Ahmad et Lunguarg Yao **(Ahmad. Z;Yao. L;Lian. Q 2020)** ont rapporté la topologie optimale avec une configuration 3-6-1 avec une valeur R^2 de 0.9832 et une valeur EQM de 0.0012 pour l'adsorption du jaune soleil sur le néodyme
- Puletto et Dotto**(Pauletto.P.S; Dotto.G.L; Salau.N.P.G 2020)** ont trouvé R^2>0.9995 et MSE<0.0003 pour le système Ni(II) sur la chitine modifiée par ultrasons (UM-chitine)
- L'application de RNA par EL Hanandeh et Mahdi **(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021)** à approuver une valeur R^2de 0.9923 et une valeur EQM de 1.21 pour l'adsorption de Pb(II) et de Ni(II) sur le biocharbon dérivé des graines de dattes
- Ashrafi et Borzuie **(Ashrafi.M; Borzuie.H;. Bagherian.G; Chamjangali.M.A; Nikoofard.H 2020)** ont trouvé une valeur R^2 de 0.9915 pour l'adsorption du Pb(II) sur des coquilles de noix fonctionnalisées au carboxylate (CFWS).

CHAPITRE.II :

MATERIELS ET METHODES

Chapitre. II. Matériels et méthodes

II.1.Introduction

Les défis rencontrés lors de l'expérimentation pour recueillir des données expérimentales et comprendre le comportement du phénomène d'adsorption, tels que la durée nécessaire, les difficultés à contrôler les paramètres opérationnels, et le coût des produits chimiques et des matériaux, incitent les chercheurs à adopter une approche de modélisation. Cela conduit au développement de différents modèles visant à décrire de manière précise le processus d'adsorption, tout en évitant les problèmes évoqués précédemment.

L'utilisation croissante des réseaux neuronaux artificiels (RNA) comme approches intelligentes pour la prédiction de la performance et la simulation de systèmes complexes est devenue populaire ces dernières années. Ces réseaux présentent des avantages attrayants en raison de leur haut niveau de parallélisme, leur robustesse, et surtout de leur capacité intrinsèque à extraire des associations hautement non linéaires et complexes entre les variables du problème à partir des données expérimentales, sans nécessiter une connaissance exhaustive du système. Ce travail vise à :

- Développer un réseau de neurones artificiels (RNA) pour modéliser l'adsorption de plomb et de nickel dans des conditions opérationnelles variées, en utilisant des données expérimentales issues de la littérature.
- Calculer les coefficients de corrélation (R^2) et les erreurs quadratiques moyennes (EQM) pour déterminer la structure optimale du RNA offrant la meilleure corrélation entre les données expérimentales et les prédictions du RNA.
- Exploiter le RNA développé précédemment pour effectuer une interpolation et une prédiction, afin de tester la précision du réseau.

II.2. Matériels et méthodes

Nous avons établi et optimisé les conditions opérationnelles sur la base d'une revue de la littérature pertinente et d'expériences préliminaires**(Mimanne et al. 2014),(Sedira.N 2012),(Bouchelkia.N 2015),(Ferhat.M 2012),(Berkani.S 2008).** Ces conditions sont décrites en détail dans les sections suivantes.

II.2.1. Collecte de données, Prétraitement et Analyse

Deux métaux, le nitrate de nickel ($Ni(NO3)_2$) et le nitrate de plomb ($Pb(NO3)_2$), ont été utilisés dans cette étude. On doit préparer des solutions mères de nickel et de plomb avec une concentration de 1000mg/L et les avons maintenues à l'abri de la lumière. Ensuite dilué les solutions dans diverses proportions pour obtenir des concentrations plus faibles.

II.2.2. Les adsorbants

II.2.2.1. Charbon actif

La poudre de charbon actif utilisée dans cette étude est Labkem CHAR-PWA-500, avec un pH de 7,50 et une teneur en cendres de 0,19%.

II.2.2.2. bentonite

La bentonite est une poudre de pigment blanc dérivée de la bentonite naturelle provenant de Maghnia (ville de Tlemcen, Algérie). Elle est obtenue en broyant, tamisant jusqu'à 100 µm et en séchant ensuite la bentonite naturelle.

II.2.3. Détermination de Ni^{+2} et Pb^{+2}

Pour déterminer les niveaux de Ni^{+2} et Pb^{+2} dans les échantillons d'eau, un spectrophotomètre UV-Visible de type SHIMADZU-1240 (Japon) a été utilisé, avec des mesures prises aux longueurs d'onde de λ= 240nm et 520nm respectivement.

II.2.4. Procédure expérimentale

Le protocole suivi par la majorité des chercheurs **(Yous.R 2019)** pour l'étude de l'adsorption des polluants inorganiques sur les différents matériaux utilisés est détaillé sur l'organigramme représenté sur la figure II.1.

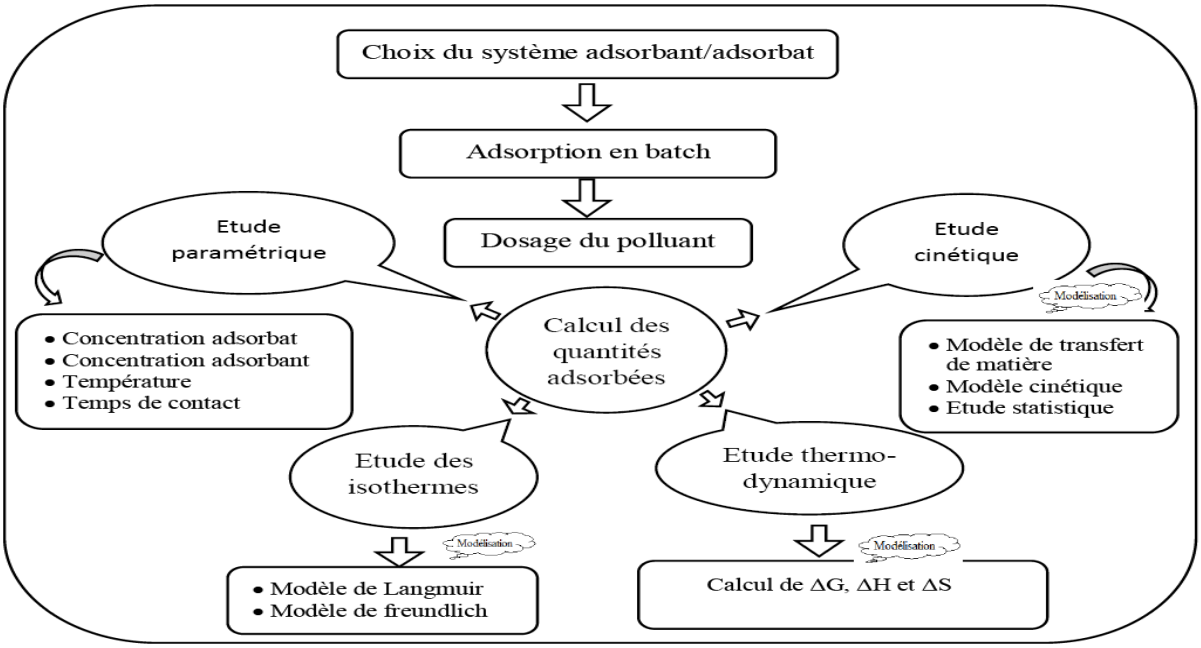


Figure II.1 : Organigramme récapitulatif des étapes de l'adsorption **(Yous.R 2019).**

II.2.5. Adsorption en batch

Les résultats expérimentaux utilisés dans cette étude ont été effectuées en mode batch. Les conditions opératoires tirées de la littérature **(Mimanne et al. 2014), (Sedira.N 2012), (Bouchelkia.N 2015), (Ferhat.M 2012), (Berkani.S 2008)** sont résumées dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau II.1 : Les conditions opératoires.

Temps de contact (mn)	Concentration de l'adsorbant (g/l)	Concentration d'adsorbat (mg/l)	Température (°C)	pH
3-240	0.1-8	20-250	15-60	1-9

II.2.6. Calcul des quantités adsorbées

Vu la faible granulométrie de l'adsorbant utilisé et le fait que l'opération a été menée avec une agitation suffisante assurant une bonne homogénéité du système. Les quantités adsorbées ont été exprimées de manière générale sous forme de capacité d'adsorption « q » que nous définissons comme suit :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m}\right) V \qquad \text{(II.1)}$$

Le taux d'élimination E a été calculé par l'équation :

$$E = \left(\frac{C_0 - C}{C_0}\right) 100 \qquad \text{(II.2)}$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale du métal en solution (mg/L),

C : Concentration résiduelle du métal en solution (mg/L),

q : Capacité de adsorption de l'adsorbant en mg d'adsorbat par g d'adsorbant (mg/g),

E : Taux d'élimination des polluants (%),

m : Quantité d'adsorbant utilisée (g),

V : Volume de la solution (L).

II.2.7. Exploitation des résultats de l'adsorption

Les résultats obtenus de l'adsorption ont été traités ainsi :

- ✓ Etudes paramétrique : l'effet des conditions opératoires citées précédemment sur le comportement des systèmes d'adsorption étudiés a été investigué ;
- ✓ Etude cinétique : L'étude de la cinétique de sorption a été réalisée en effectuant des prélèvements à des intervalles de temps réguliers.

II.3. Collection des données

Une base de données de performances d'adsorption pour deux métaux spécifiques sur deux adsorbants différents a été compilée en rassemblant des données expérimentales provenant de sources de littérature existantes **(Mimanne et al. 2014),(Sedira.N 2012),(Bouchelkia.N 2015),(Ferhat.M 2012),(Berkani.S 2008)** et en réalisant de nouvelles mesures expérimentales dans une gamme de conditions initiales.

II.4. Modélisation de l'adsorption en utilisant les RNA

On utilise des réseaux de neurones artificiels pour anticiper les caractéristiques du phénomène d'adsorption de divers systèmes adsorbat-adsorbant. L'objectif de la modélisation à l'aide du RNA est d'analyser un modèle qui peut estimer et prédire le rendement d'adsorption de tout système adsorbant-adsorbat, même dans des conditions opératoires variées.

L'élaboration de RNA repose sur la création d'un programme en utilisant le logiciel MATLAB comme outil de conception (MATLAB Neural Network Toolbox). Les fonctions d'activation, le nombre de couches cachées, le nombre de neurones dans chaque couche cachée, font partie du programme algorithmique. Le processus d'apprentissage et les limitations liées à la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et au coefficient

de corrélation (R^2). Le modèle neuronal offre la possibilité de prédire et d'estimer avec précision les données expérimentales provenant de la littérature.

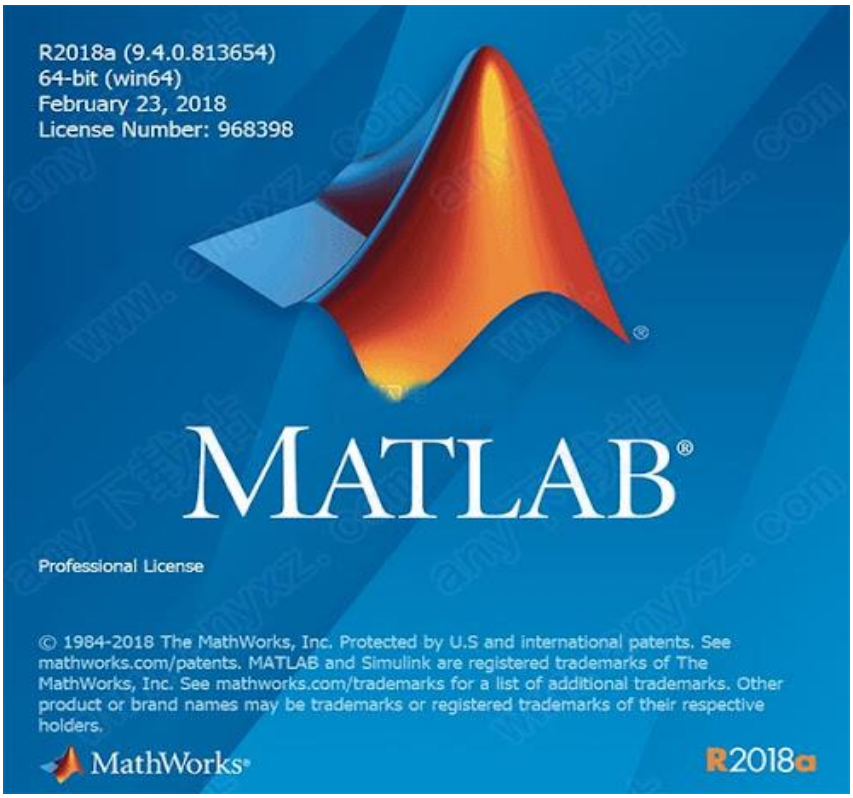


Figure II.2 : Logiciels utilisés dans cette étude

II.4.1. Entraînement de RNA

Les RNA multicouches sont formées à l'aide d'un algorithme d'apprentissage supervisé appelé rétropropagation. La rétropropagation fonctionne en ajustant les poids de RNA en fonction de l'erreur entre ses prédictions et les valeurs cibles connues. Ce processus est répété jusqu'à ce que RNA soit capable de prédire avec précision les valeurs cibles pour l'ensemble des échantillons de données dans l'ensemble d'entraînement.

L'apprentissage est essentiel pour le développement des RNA, car il leur permet d'adapter leur comportement pour atteindre les résultats souhaités. Pour apprendre, les RNA sont exposés à un ensemble d'échantillons de données qui représentent le comportement souhaité (échantillons)**(Darsey. J. A 2006)(Roubehie Fissa. M 2021)**. En étudiant ces exemples, le RNA peut progressivement affiner ses paramètres internes (poids) pour apprendre et reproduire les échantillons**(Rebouh.S; Bouhedda.M; Hanini.S;Djellal.A 2015)**. Ce processus se traduit par une amélioration des performances globales et des prédictions plus précises.

Les algorithmes d'apprentissage, tels que l'algorithme de Levenberg-Marquardt, sont utilisés pour mettre à jour les poids du RNA de manière à minimiser l'erreur quadratique moyenne (EQM)**(Pavan Kumar.G.V.S.R;Avinash Malla.K;Yerra.B;Rao.K.S 2019)**. L'EQM est une mesure de la différence entre les valeurs prédites et réelles des variables cibles**(Rebouh.S 2015)**.

II.4.1.1. Algorithme de Levenberg-Marquardt

Pendant la phase d'apprentissage, divers algorithmes peuvent être utilisés, y compris l'algorithme de Levenberg-Marquardt. Cet algorithme adapte les valeurs des poids et, à travers un processus itératif, minimise les erreurs des neurones de sortie (apprentissage supervisé).Cette partie est bien détaillée dans le chapitre précédent (chapitre .1 : Etudes bibliographiques «I.3. Modélisation par réseaux de neurones »)

II.4.1.2.Procédure de développement du RNA

On considère généralement les réseaux de neurones artificiels (RNA) comme des modèles de boîtes noires car ils illustrent une relation empirique entre les variables d'entrée et de sortie. Dans la modélisation neuronale, la première étape consiste à choisir et à traiter les points expérimentaux des paramètres d'entrée et de sortie. La deuxième étape consiste à effectuer l'optimisation en choisissant les paramètres spécifiques du réseau de neurones pour obtenir la structure optimale. L'étape suivante consiste à effectuer l'opération d'apprentissage, à tester et à valider le réseau sélectionné, tout en étudiant les erreurs et les coefficients de corrélation entre les données expérimentales et prédictives. Finalement, les résultats de réseau obtenus seront examinés et comparés.

La figure II.3 résume les différentes étapes de la méthodologie employée pour réaliser la modélisation neuronale

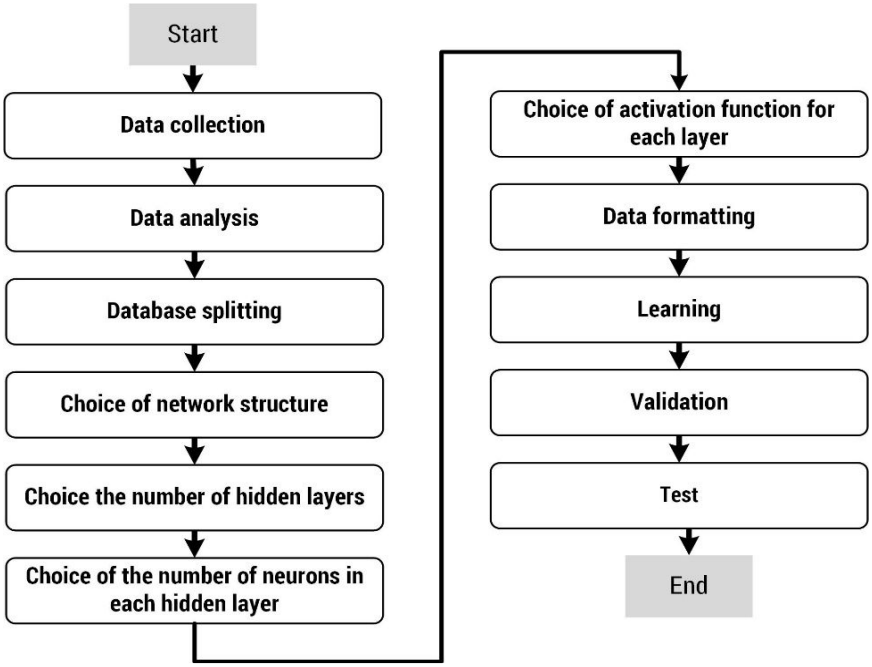


Figure II.3 : Organigramme de la conception du RNA

II.4.1.3. Normalisation partielle de la base de données

Mise à l'échelle est fréquemment un aspect nécessaire de la préparation des données, en particulier pour les données d'entrée, car les fonctions de transfert sigmoïdes bornées sont couramment utilisées dans les modèles statiques. Dans cette étude, une sous-base de données distincte a été utilisée pour les paires adsorbant/métal. Les valeurs numériques ont été normalisées pour améliorer l'optimisation afin d'obtenir des valeurs de sortie dans la plage de [–0,9, 0,9].

II.4.2. Architecture du RNA

Dans cette étude, le modèle RNA est utilisé avec de multiples entrées, comprenant le pH, la température, la concentration métallique initiale, le temps de contact, la concentration de l'adsorbant et la matière. La sortie du RNA était le rendement de l'adsorption. L'architecture du RNA utilisée dans cette étude avait une topologie de [6-10-1], comme indiqué dans la Figure II. 4.

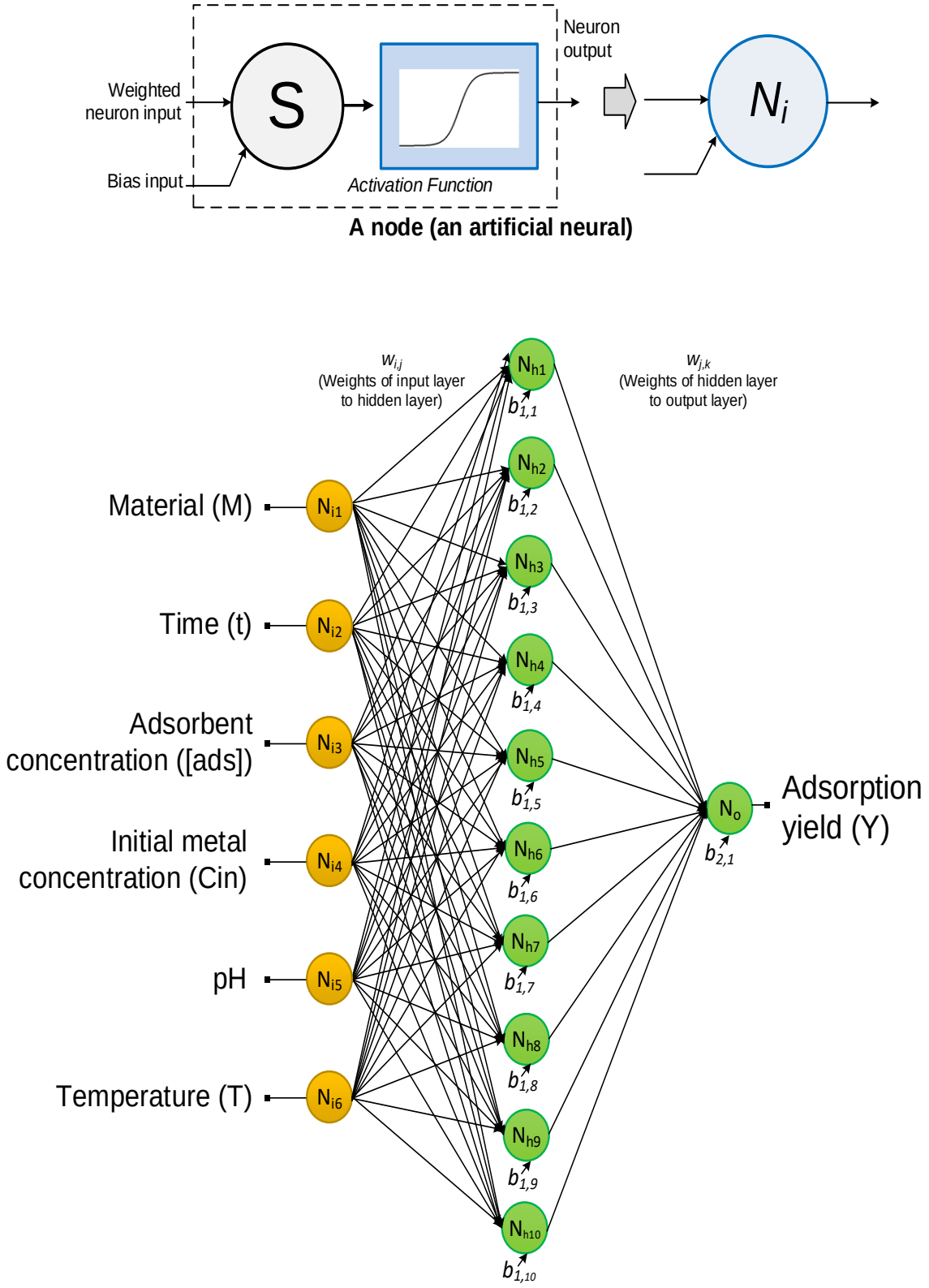


Figure II.4 : Topologie de l'architecture neuronale adoptée.

La figure II.5 illustre la progression de l'erreur quadratique moyenne. Le résultat souhaité est obtenu après 2×10^4 itérations. L'erreur quadratique moyenne obtenue pour les deux métaux est de $3{,}72\times10^{-4}$.

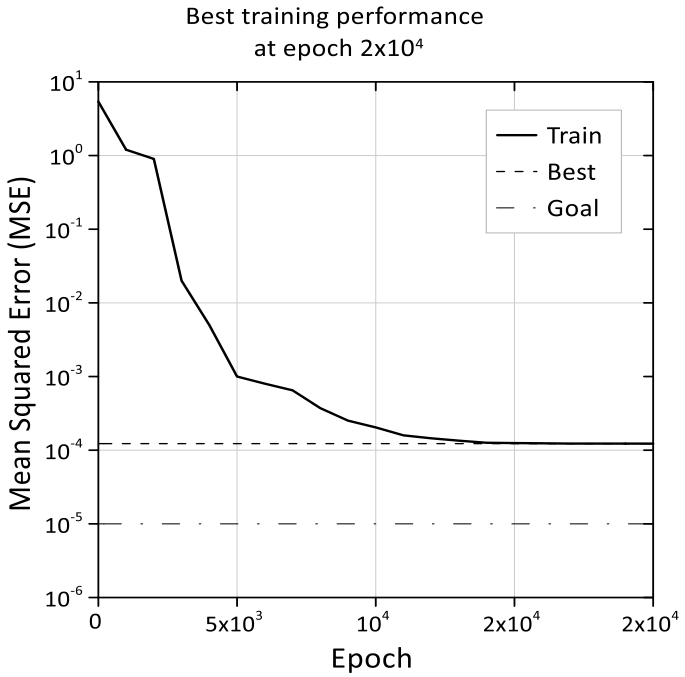


Figure II .5 : Évolution de l'erreur quadratique moyenne pendant la phase d'entraînement de RNA.

II.4.3. Analyses statistiques et calcul des erreurs

La performance et la précision de modèle RNA obtenus dans cette étude, ont été évaluées en termes des quatre types différents d'erreurs ; la racine d'erreur quadratique moyenne (REQM), l'erreur standard de prédiction (ESP), l'erreur relative moyenne (ERM), et l'erreur relative absolue moyenne (ERAM). En plus les performances de régression ont été aussi testées à l'aide des coefficients de régression (R), de détermination (R^2), de détermination ajustée (R^2_{adj}) **(Roubehie Fissa. M 2021).**

Les définitions mathématiques de chaque type d'erreur, du coefficient de régression (R), du coefficient de détermination (R^2), et du coefficient de détermination ajusté (R^2_{adj}) sont données par les Equations (II.3–II.11), respectivement**(Amechi Ani.K;Chibundo Chukwuma.E 2020).**

$$REQM = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}(y_i^{exp} - y_i^{cal})^2/N} \qquad \text{(II.3)}$$

$$ESP = (REQM/\hat{y}^{exp}) * 100 \quad \text{(II.4)}$$

$$ERM = (100/N) * \sum_{i=1}^{N} ((|y_i^{exp} - y_i^{cal}|)/y_i^{cal}) \quad \text{(II.5)}$$

$$ERAM = (100/N) * \sum_{i=1}^{N} (\left|((y_i^{exp} - y_i^{cal})/y_i^{cal})\right|) \quad \text{(II.6)}$$

$$R = \frac{\sum_i^N [(y_i^{exp} - \hat{y}^{exp})(y_i^{cal} - \hat{y}^{cal})]}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i^{exp} - \hat{y}^{exp})^2}\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_i^{cal} - \hat{y}^{cal})^2}} \quad \text{(II.7)}$$

$$R^2 = 1 - \sum_{i=1}^{N} (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2 / \sum_{i=1}^{N} (y_i^{exp} - \hat{y}^{exp})^2 \quad \text{(II.8)}$$

$$R_{adj}^2 = 1 - \left[(1 - R^2) * (N - 1)/(N - K - 1)\right] \quad \text{(II.9)}$$

$$\hat{y}^{cal} = \sum_{i=1}^{N} y_i^{cal}/N \quad \text{(II.10)}$$

$$\hat{y}^{exp} = \sum_{i=1}^{N} y_i^{exp}/N \quad \text{(II.11)}$$

Où $\boldsymbol{N}$ est le nombre des composés dans l'ensemble des données pour chaque phase (apprentissage, test, ou l'ensemble entier des données), $\boldsymbol{k}$ étant le nombre de variables du modèle, $\boldsymbol{y^{cal}}$ est la valeur calculée (prédite) de $\boldsymbol{y}$; pour l'ensemble d'apprentissage ou du test, $\boldsymbol{y^{exp}}$ est la valeur expérimentale (observée) de $\boldsymbol{y}$, $\hat{y}^{cal}$ la moyenne des valeurs calculées de $\boldsymbol{y}$; (**Eq (II.10)**), et $\hat{y}^{exp}$ la moyenne des valeurs expérimentales de $\boldsymbol{y}$; (**Eq (II.11)**).

II.5. Conclusion

Le phénomène d'adsorption qui est un processus assez complexe et qui dépend de plusieurs paramètres peut être modélisé d'une façon pertinente en utilisant un technique d'intelligence artificielle (le réseau de neurone artificiel). Dans ce chapitre, les matériels et les méthodes utilisés lors du développement de modèle RNA en décrivant les différentes étapes a été présenté. Avec citation de logiciel utilisé pour cette méthode. La méthodologie globale de développement de modèles RNA a été résumée et clarifié.

CHAPITRE.III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Chapitre. III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

La première partie de ce chapitre présente les résultats obtenus à partir des mesures expérimentales tirées de la littérature telle que les résultats concernant la cinétique de biosorption des ions de nickel et de plomb par la bentonite et le charbon actif respectivement.

En outre, l'effet de certaines paramètres opératoires (le pH, la température, la concentration initiale en ion métallique, la concentration de l'adsorbant) sur le rendement d'adsorption est présenté.

Finalement une large partie est consacrée pour la présentation des résultats impressionnant concernant la modélisation du phénomène d'adsorption par la technique d'intelligence artificielle ANN avec une étude statistique.

III.2.Résultats expérimentaux de l'adsorption du nickel et du plomb par les deux adsorbants

Les résultats tirés de la littérature sont résumés dans les figues III.1 à III.9

III.2.1.Etude de la cinétique d'adsorption

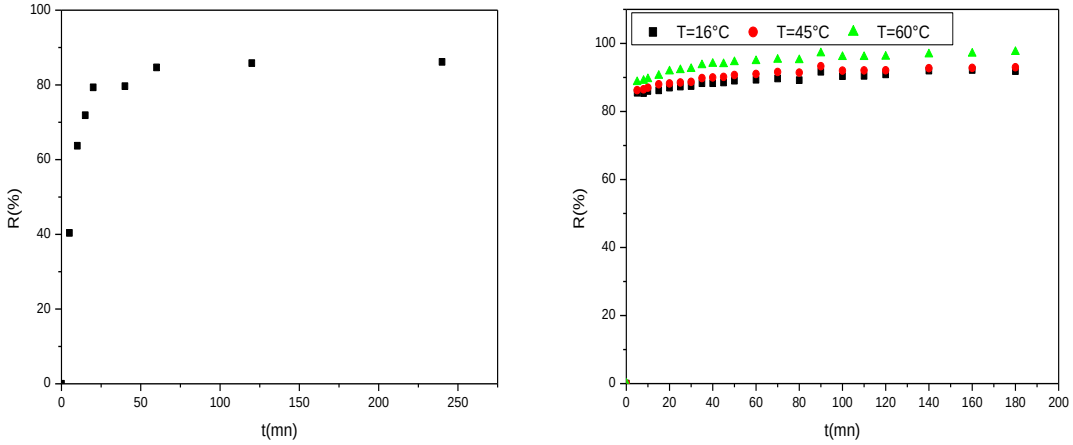
les essais efectuées par **(Ferhat.M 2012) , (Berkani.S 2008), (Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014), (Sedira.N 2012), (Bouchelkia.N 2015),** nous permettent d'établir les figures de III.1 et III.2 ou sont reportées les évolutions de taux d'adsorption des ions métalliques dans différents solutions au cours du temps de traitement sur la bentonite et le charbon actif. Nous constatons que l'adsorption de nickel et de plomb se fait très rapidement .

Il est évident d'aprés la figure III.1 que l'équilibre d'adsorption a été établi en 20 minutes avec un taux d'élimination de 80% et au bout de 120minutes l'adsorption atteint le 86.1%.

D'après ces observations, il est possible de conclure que l'adsorption sur la bentonite se déroule en trois étapes :

1. La capacité d'adsorption augmente progressivement avec le temps en raison de la présence de sites libres à la surface des particules de l'adsorbant, ce qui entraîne une adsorption relativement rapide.

2. La vitesse d'adsorption diminue, ce qui se traduit par une augmentation très faible de la performance d'adsorption en raison de la baisse de la quantité d'ions en solution et du nombre de sites disponibles pour l'adsorption.
3. Évaluation de la stabilité de l'adsorption et équilibre du système : à cette étape finale, il n'y a pas de hausse du rendement d'adsorption, ce qui peut être attribué à l'occupation quasi totale des sites d'adsorption disponibles**(Djab.M;Makhoukh.B 2018).**

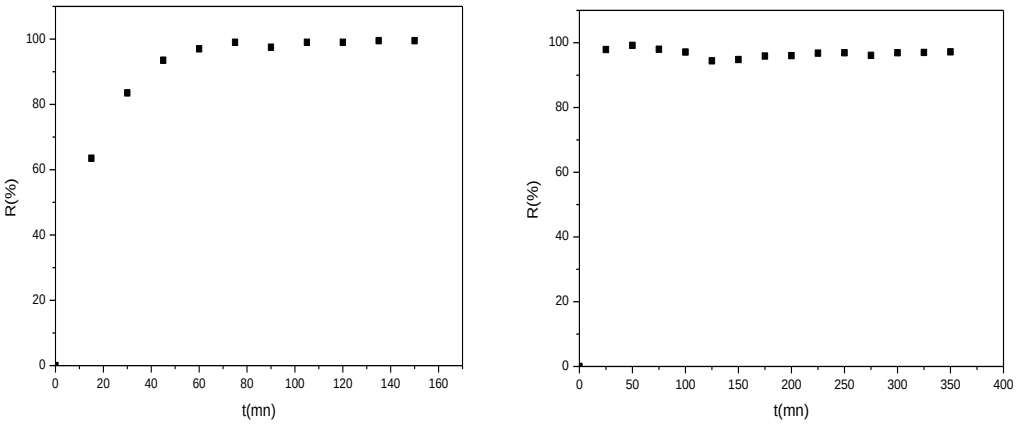


(a) (b)

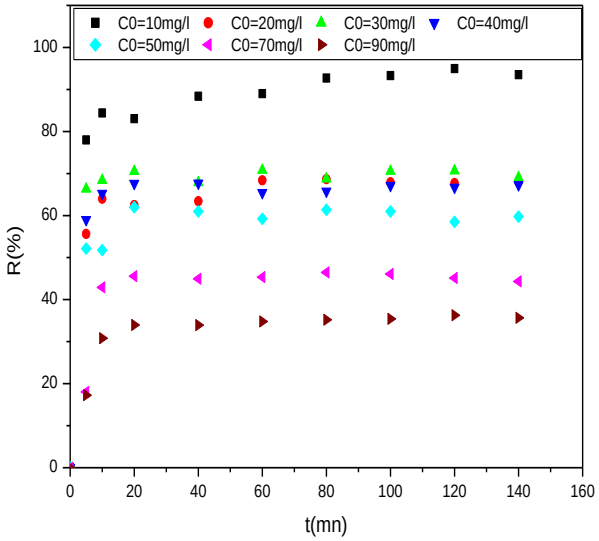
Figure III.1 : Cinétique d'adsorption de nickel sur la bentonite.

a: **(Ferhat.M 2012)** : C_0=80mg/l,C_A=3g/l,pH=5.5,T=15°C

b: **(Berkani.S 2008)**: C_0=100mg/l,C_A=5g/l,pH=7.66



(a) (b)



(c)

Figure III.2 : Cinétique d'adsorption de plomb sur le charbon actif

a : **(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014)** :

C_0=20mg/l,C_A=1g/l,pH=4,T=22°C

b : **(Sedira.N 2012)** : C_0=100mg/l,C_A=0.5g/l,pH=5.64,T=18°C

c : **(Bouchelkia.N 2015)**: C_A=0.5g/l,pH=6,T=25°C

Les résultats présentés sur la figure III.2 obtenus par **(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014), (Sedira.N 2012), (Bouchelkia.N 2015)** montrent que le rendement d'adsorption des ions de plomb augmente en fonction du temps de contact jusqu'à atteindre un palier de saturation.

La diffusion moléculaire des ions vers les sites d'adsorption peut expliquer ce phénomène, jusqu'à ce que tous les sites soient occupés et montrent un comportement similaire envers les ions Pb^{+2} **(Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A 2022).**

Selon les résultats obtenus, il est possible de conclure que la rétention des ions de Pb^{+2} se déroule en deux étapes distinctes. Le processus d'adsorption est rapide et temporaire, puis il devient stable après 180 minutes lorsque le régime permanent est établi.

III.2.2.Etude paramétrique

III.2.2.1.Influence de pH

Les graphes des figures III.3 et III.4 représentent l'effet de pH sur l'adsorption du nickel et du plomb par la bentonite et le charbon actif respectivement.

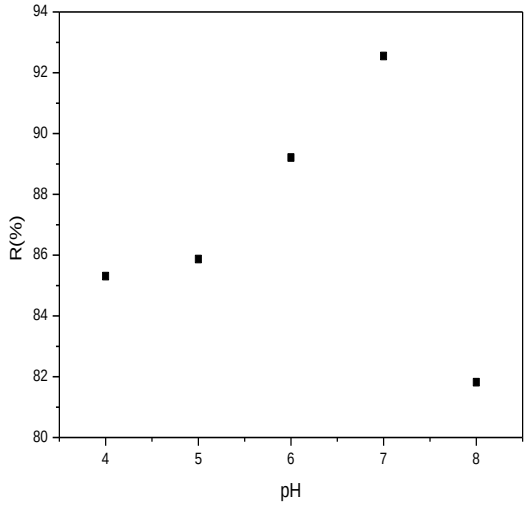
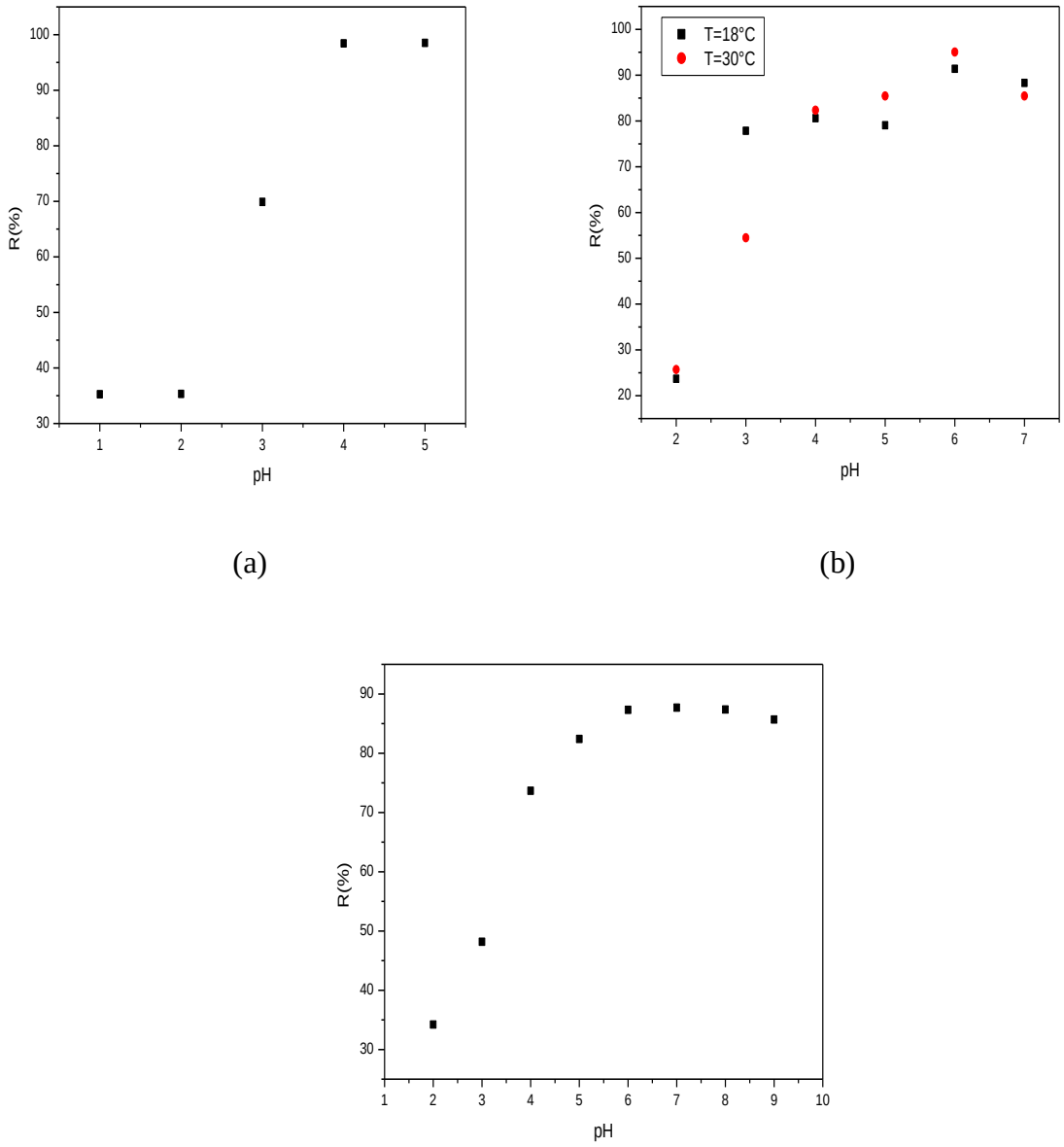


Figure III.3 : Effet du pH sur l'adsorption de nickel par bentonite.

(Ferhat.M 2012) : C_0=80mg/l,C_A=3g/l,t=120mn,T=15°C

Selon cette illustration, il est évident que le taux d'adsorption de ce matériau augmente d'autant plus lorsque le pH augmente. Par conséquent, il est observé que l'adsorption est légèrement faible à un pH acide de 3.

L'adsorption des ions H^+ diminue d'autant plus lorsque le pH augmente, ce qui explique l'adsorption élevée dans cette plage de pH. En grande partie, l'élimination est causée par l'adsorption, c'est-à-dire l'échange d'ions entre les ions métalliques en question et les métaux alcalins et alcalino terreux (Na^+, k^+, Ca^{+2}, Mg^{+2}) présents dans la bentonite **(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**



(a) (b)

(c)

Figure III.4 : Effet de pH sur l'adsorption de plomb par charbon actif

a :**(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014)** :

C_0=20mg/l,C_A=1g/l,t=60mn,T=22°C

b : **(Sedira.N 2012)** : C_0=100mg/l,C_A=0.7g/l,t=180mn

c :**(Bouchelkia.N 2015)**: C_0=50mg/l,C_A=1g/l,t=180mn,T=25°C

La figure III.4 représente les résultats de **(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014) , (Sedira.N 2012), (Bouchelkia.N 2015).** À un pH très acide (pH=2) : l'adsorption est peu importante, s'élevant à environ 20%. On peut expliquer cela par le fait que les protons H^+ sont très concentrés en solution, ce qui entraîne leur compétition avec les cations Pb^{2+} pour les sites libres présents à la surface de l'adsorbant supposée chargée négativement. Ainsi, une répulsion électrostatique s'est produite entre les cations Pb^{2+} et la surface qui a développé une charge positive.

- Dans des conditions de pH=3, 4 et 5 : la concentration des protons H^+ diminue tandis que celle des cations $Pb2^+$ reste constante, ce qui explique l'augmentation du taux d'adsorption jusqu'à 84%.

- À un pH de 6 : à ce pH, le support présente une grande efficacité dans la décontamination et les courbes d'adsorption atteignent un niveau maximal (~ 92% à 18 °C et ~ 95% à 30 °C).

- À pH=7, le taux d'adsorption diminue car on commence à approcher du pH de précipitation des ions de plomb.

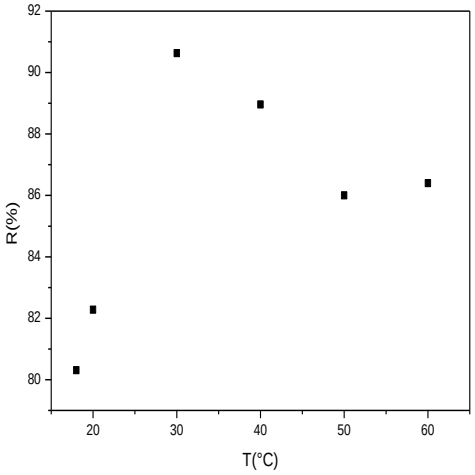
Selon ces résultats, on considère que le pH 6 est le pH idéal pour obtenir les meilleurs résultats d'adsorption des ions de plomb.

III.2.2.2.Influence de la température

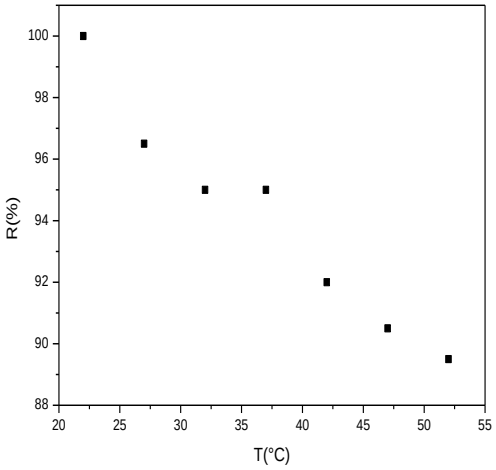
Outre le pH, la température peut également jouer un rôle dans l'adsorption des ions métalliques. Dans cette optique, les résultats de Miamanne, Sedira et Bouchelkia **(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014),(Sedira.N 2012),(Bouchelkia.N 2015)** sont regroupés dans la figure III.5.

Selon les résultats, on observe une baisse du rendement d'adsorption lorsque la température de la solution augmente, tandis que l'adsorption est améliorée en augmentant la température jusqu'à 30°C, ce qui entraîne un taux d'adsorption de 90,61% (figure III.5).

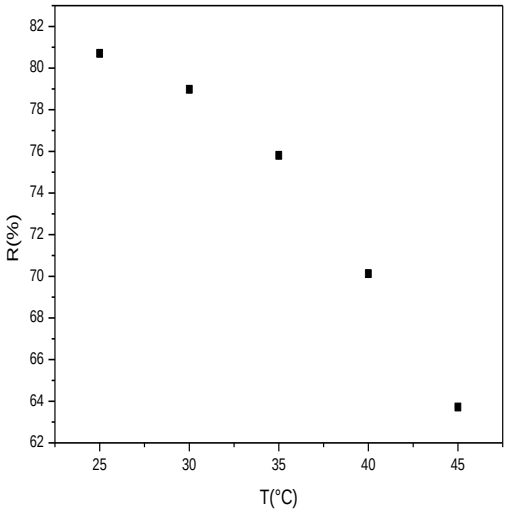
Cela implique que l'énergie cinétique des ions de plomb a été encouragée par la température, ce qui a entraîné leur diffusion vers la surface du charbon. On constate à travers cette observation que l'adsorption des ions pb^{+2} est exothermique**(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021).**



(a)



(b)



(c)

Figure III.5 : Effet de la température sur l'adsorptions de plomb par charbon actif

a :**(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014)** :

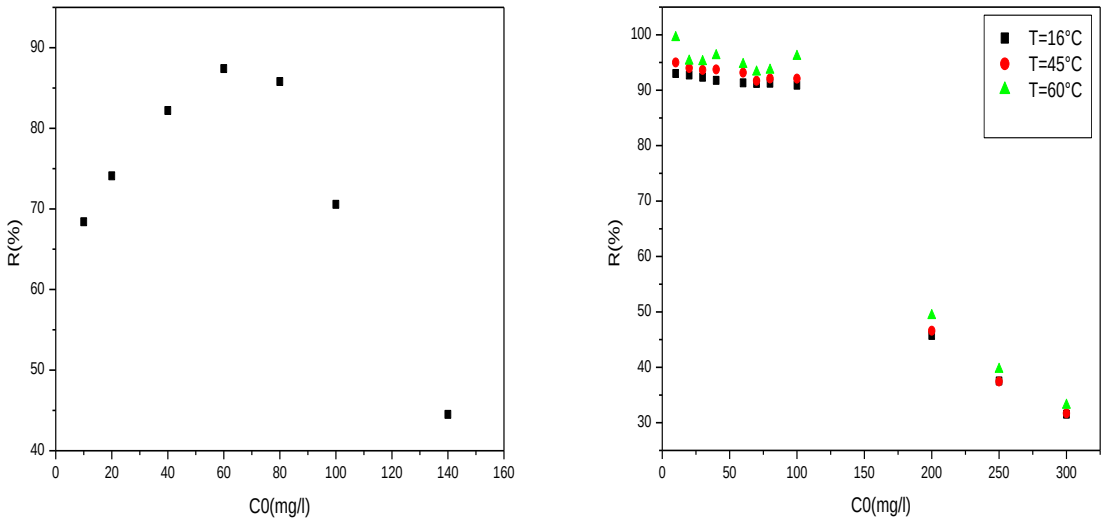
C_0=20mg/l,C_A=1g/l,t=60mn,pH=4

b : **(Sedira.N 2012)** : C_0=100mg/l,C_A=0.7g/l,t=180mn,pH=5.64

c :**(Bouchelkia.N 2015):** C_0=50mg/l,C_A=0.1g/l,t=180mn,pH=6

III.2.2.3.Influence de la concentration initiale sur l'adsorption

Le processus d'adsorption du nickel et du plomb est influencé par la concentration initiale de l'espèce métallique (figure III.6 et III.7)



(a) (b)

Figure III.6 : Effet de la concentration initiale en nickel sur l'adsorption par bentonite

a : **(Ferhat.M 2012)** : C_A=3g/l,t=120mn,T=15°C, pH=5.5

b : **(Berkani.S 2008)** : C_A=5g/l,t=120mn,pH=7.66

Selon la figure III.6, la performance d'adsorption de la bentonite à l'équilibre augmente lorsque la charge initiale en métaux lourds augmente. Cependant, il est observé que l'augmentation de l'adsorption conduit à l'atteinte de la capacité maximale de la bentonite, comme le démontre l'établissement d'un palier à partir d'une concentration initiale de 80mg/l **(Bourliva.A;Michailidis.K;Sikiladis.C; 2015).**

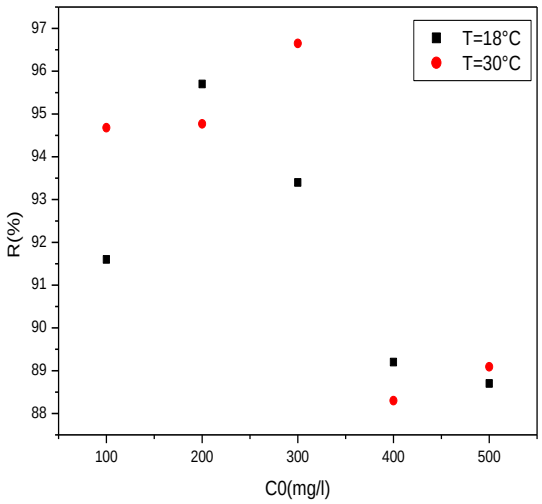


Figure III.7 : Effet de la concentration initiale en plomb sur l'adsorption par le charbon actif.

(Sedira.N 2012) : C_A=0.7g/l,pH=6,t=180mn

Le rendement d'adsorption augmente en fonction de sa concentration initiale en solution, comme le montre la figure III. 7. Effectivement, une augmentation de la concentration initiale entraîne une diffusion accrue des ions métalliques de la phase aqueuse vers la phase solide, ce qui entraîne une probabilité accrue de collision entre les ions de plomb et le charbon actif.

III.2.2.4.Influence de la concentration d'adsorbant sur l'adsorption

Afin de déterminer la concentration optimale en bentonite et en charbon actif pour éliminer les ions métalliques (Ni, pb), nous avons opté pour la représentation des réponses en terme de taux d'élimination (R en %), les résultats ont été dévoilés dans les figures III.8 et III.9 **(Ferhat.M 2012),(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014),(Sedira.N 2012),(Bouchelkia.N 2015).**

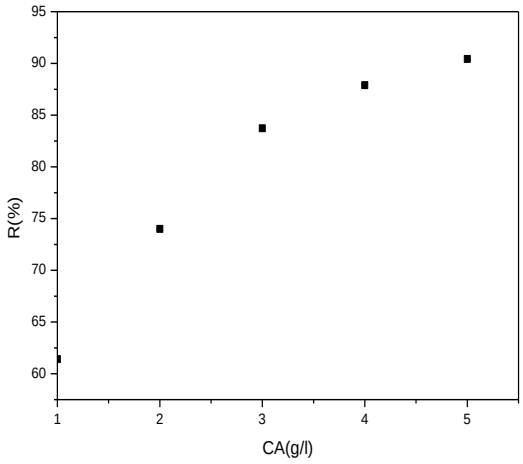
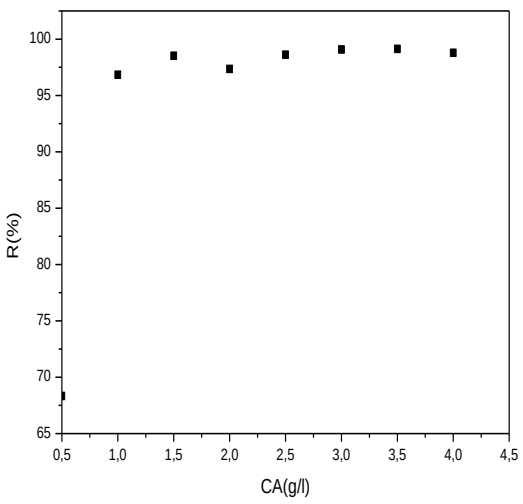


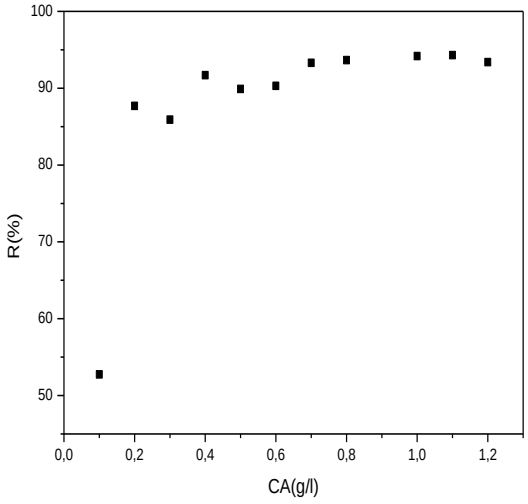
Figure III.8 : Effet de la concentration en bentonite sur l'adsorption

(Ferhat.M 2012) : C_0=80mg/l, pH=5.5, t=120mn, T=15°C

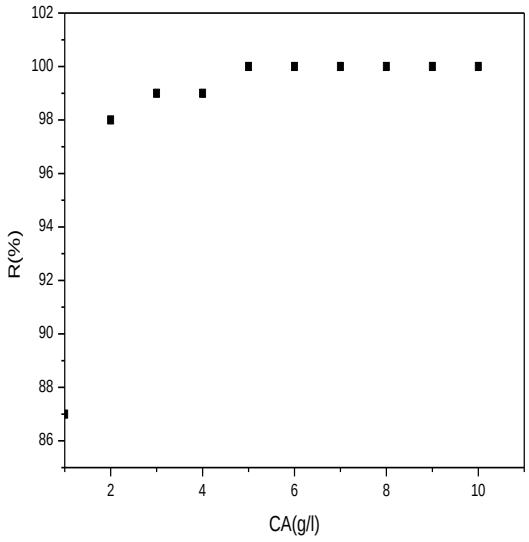
Selon cette figure, il est observé que le taux d'élimination augmente en fonction de la quantité d'adsorbant ajoutée à la solution. Effectivement, à mesure que cette quantité augmente, le nombre de sites de rétention à la surface de l'adsorbant augmente.



(a)



(b)



(c)

Figure III.9 : Effet de la concentration en charbon actif sur l'adsorption

a :**(Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S 2014)** :

C_0=20mg/l,pH=4,t=60mn,T=22°C

b : **(Sedira.N 2012)** : C_0=100mg/l,pH=5.64,t=180mn,T=18°C

c :**(Bouchelkia.N 2015)**: C_0=50mg/l,pH=6,t=180mn,T=25°C

Selon la figure III.9, il est évident que le taux d'adsorption d'ions métalliques augmente en fonction de la masse de l'adsorbant. Il faudra une quantité idéale de 1 g de charbon actif afin de fixer le plus grand nombre d'ions métalliques Pb^{2+}.

III.3.Etude de l'adsorption par réseau de neurones artificiels

III.3.1. Performance du modèle de l'intelligence artificiel utilisé

La performance de l'apprentissage par RNA appris pour la prédiction des données expérimentales peut être révélé par l'étroitesse entre les données de l'expérimentale et les valeurs prédites par le modèle neuronale donnée dans la figure III. 10. Le RNA est jugé très efficace dans la prédiction du taux d'adsorption dans la gamme des données contenues dans l'ensemble d'apprentissage. Le tableau III.1 décrit les résultats d'apprentissage.

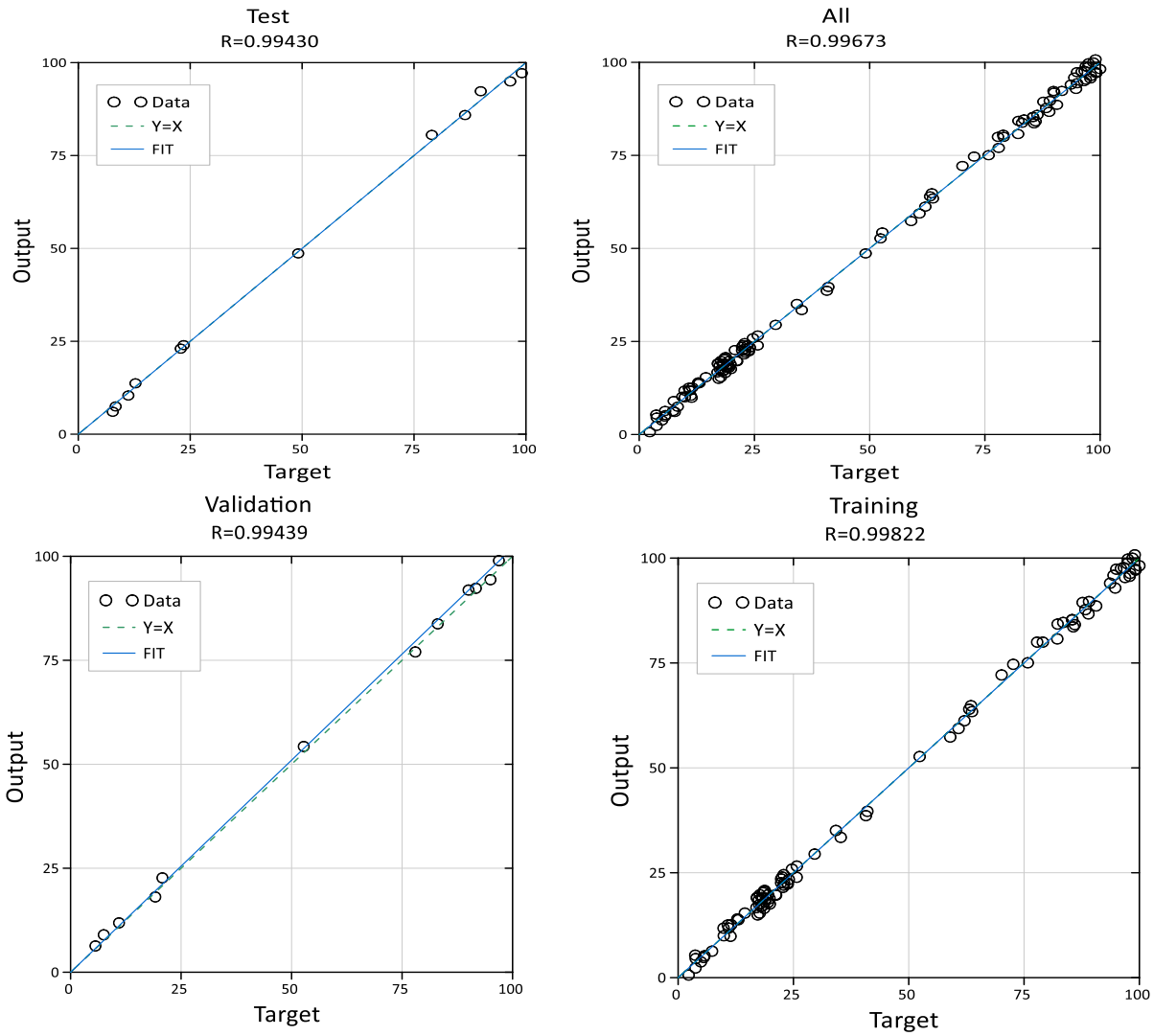


Figure III.10 : Performance du réseau de neurones optimal pour les données de formation, de test, et de validation

La figure III.10 illustre les résultats de performance du modèle RNA en présentant la corrélation entre les rendements d'adsorption des métaux lourds observés et prédits. Ces valeurs servent de solide appui à l'exactitude du modèle. Il est évident, à partir du même graphique, que tous les points de données s'alignent précisément le long de la diagonale, et les coefficients de corrélation (R^2) pour les ensembles de données de test et de validation sont impressionnants, mesurant respectivement 0.99430 et 0.99439.

Le RNA synthétisé a démontré une efficacité significative dans la prédiction du rendement d'adsorption dans la plage de données incluse dans l'ensemble d'entraînement. L'efficacité

prévue du RNA pour le rendement d'adsorption est comparable aux résultats obtenus à partir des données d'entraînement et de test fournies par le même réseau.

Tableau III.1 : Résultats d'apprentissage

Description RNA	Matériaux	Les entrées	La sortie	Nombre de couche cachés	Nombre de neurons dans la couche cachés	Maximum époques	MSE
	1:Ni 2:Pb	t, matériaux, [ads], C_{in} , pH, T	Rendement d'adsorption (%)	01	10	$2*10^4$	$3.72*10^{-4}$

Les résultats de comparaison entre les rendements d'adsorption prédits et expérimentaux des deux métaux par deux types d'adsorbants sont présentés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Comparaison des rendements d'adsorption prédits et expérimentaux des deux métaux par deux types d'adsorbants

Matériaux 1 : Ni 2 : Pb	t (mn)	[ads] (g/L)	C_{in} (mg/L)	pH	T (°C)	Y_{exp} (%)	Y_{pre} (%)	Erreur absolue
2	60	3	20	4	22	**99.08**	**99.84**	0.76
1	120	3	100	5.5	15	**70.62**	**70.37**	0.25
2	180	0.6	100	5.64	18	**90.03**	**89.43**	0.60
1	5	5	100	7.66	16	**85.50**	**84.80**	0.70
2	5	0.5	10	6	25	**78.00**	**78.74**	0.74
2	60	0.5	40	6	25	**52.36**	**52.98**	0.62
2	180	1	50	2	25	**34.21**	**34.83**	0.62
2	60	1	20	4	47	**90.50**	**91.07**	0.57
1	3	5	30	7.66	16	**92.33**	**92.66**	0.33
1	120	3	80	5	15	**85.87**	**85.69**	0.18
2	180	0.7	500	6	30	**89.09**	**89.27**	0.18
1	120	3	80	5.5	15	**85.83**	**85.60**	0.23
2	180	0.7	100	5.64	20	**82.28**	**82.37**	0.09
1	120	4	80	5.5	15	**88.35**	**88.38**	0.03
2	180	0.7	200	6	30	**94.77**	**95.51**	0.74
2	140	0.5	70	6	25	**62.08**	**62.49**	0.41
2	180	0.7	100	5.64	30	**90.63**	**90.17**	0.46
2	180	0.7	300	6	30	**96.65**	**96.41**	0.24
1	180	5	100	7.66	60	**97.50**	**97.97**	0.47
1	3	5	70	7.66	16	**91.21**	**91.09**	0.12
2	180	0.2	100	5.64	18	**87.70**	**87.06**	0.64
1	3	5	60	7.66	45	**93.16**	**92.82**	0.34
1	3	5	40	7.66	16	**91.87**	**92.25**	0.38
1	120	3	80	6	15	**89.21**	**89.17**	0.04

Le tableau III.3 compare les performances de RNA appliqué sur les deux systèmes étudiés avec celles obtenus dans différentes études sur l'adsorption de Ni(II) et/ou Pb(II) en utilisant différents adsorbants. Les résultats de la comparaison confirment que l'architecture RNA développée pour notre modèle de prédiction est un bon choix. Cette architecture présente une précision, démontrant sa capacité à faire des prédictions précises avec un haut niveau de confiance.

Tableau III.3 : Comparaison des performances et de l'application de ce travail par rapport à d'autres travaux utilisant la prédiction par RNA.

Adsorbant	Adsorbat	R^2	Référence
Ni(II)	La chitine modifiée par ultrasons (UM-chitine)	0.9995	(Pauletto.P.S; Dotto.G.L; Salau.N.P.G 2020)
Pb(II) et Ni(II)	biocharbon dérivé des graines de dattes	0.9923	(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021)
Pb(II)	coquilles de noix fonctionnalisées au carboxylate (CFWS)	0.9915	(Ashrafi.M; Borzuie.H;. Bagherian.G; Chamjangali.M.A; Nikoofard.H 2020)
Pb(II) et Ni(II)	charbon actif et bentonite	0.9943	Notre travail

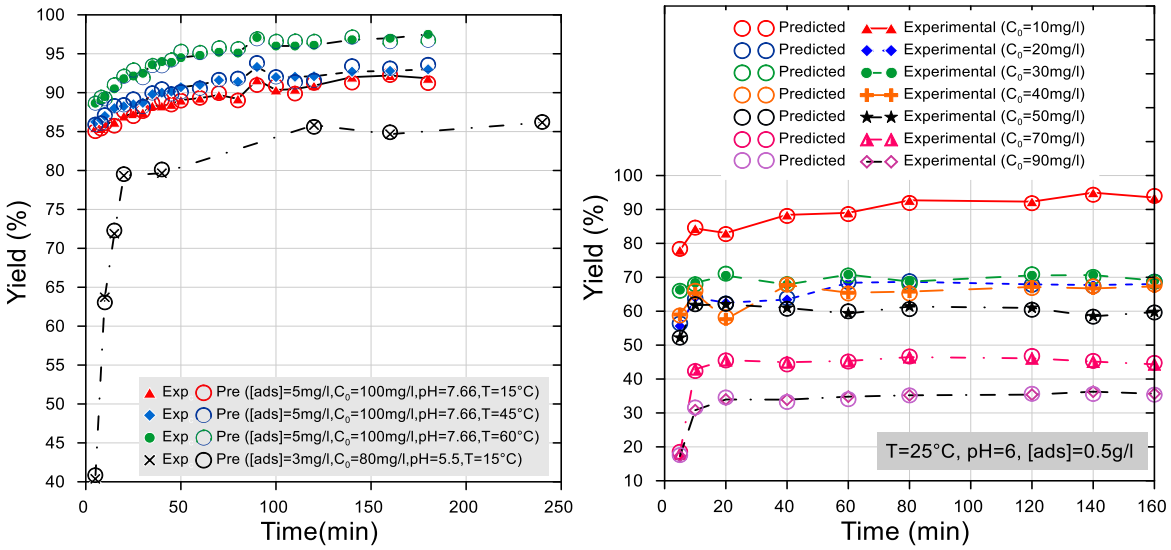
III.3.2 Prédiction de l'adsorption du Ni sur la bentonite et du Pb sur le charbon activé en utilisant les RNA.

Le modèle RNA développé a été utilisé pour étudier les effets des conditions de fonctionnement sur l'adsorption dans les systèmes nickel/bentonite et plomb/charbon actif. Les capacités d'adsorption prédites par le modèle RNA ont été comparées aux données d'adsorption expérimentales, comme le montrent les Figures III.11 à III.15.

III.3.2.1.Effet de temps de contact

Figure III.11.a et 11.b affichent le rendement d'adsorption en fonction du temps de contact pour le nickel sur la bentonite et le plomb sur le charbon actif, respectivement. Les valeurs

prédites et expérimentales ont été obtenues dans des conditions différentes, comme le montrent ces figures. Le temps d'équilibre a été déterminé à partir de la figure III.11.



(a) (b)

Figure III.11 : Cinétique de l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par RNA

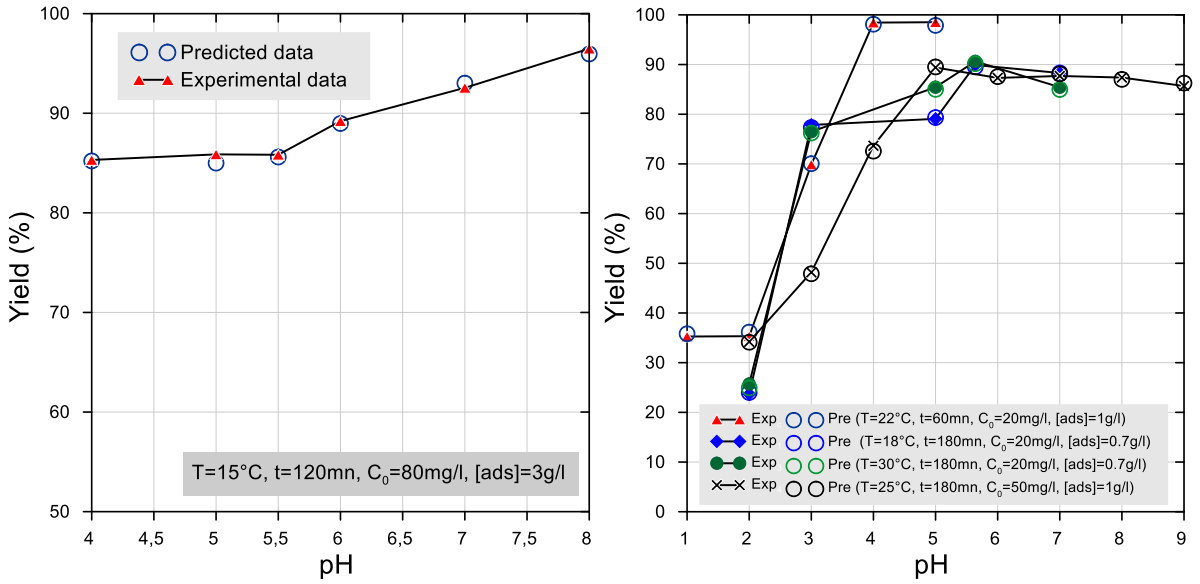
Les courbes montrent que l'équilibre est rapidement atteint pour les deux métaux. L'adsorption est très rapide au début du contact entre l'adsorbat et l'adsorbant suite à l'existence d'un nombre important de sites libres, ce qui explique la pente importante des courbes au bout des premières minutes de contact. La fixation des métaux lourds devient de plus en plus lente au fur et à mesure que les sites d'adsorption se remplissent. Le mécanisme d'adsorption en deux étapes avec la première rapide et quantitativement dominante et la seconde plus lente et quantitativement négligeable, est largement rapporté dans la littérature.

Figure (III.11.a) montre qu'après 20 minutes de contact, le taux d'élimination du nickel est proche de 80 %, l'adsorption du nickel après 120 minutes de traitement atteint 86.1 %.

Figure (III.11.b) illustre une adsorption efficace du plomb dans l'intervalle initial de 20 minutes, suivie d'une stabilisation menant à l'équilibre. Ce phénomène est expliqué par le rôle de la diffusion moléculaire dans le transport des ions vers le site d'adsorption, jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Le comportement de tous les sites d'adsorption vis-à-vis des ions de plomb devient ensuite similaire.

III.3.2.2.Effet du pH

L'adsorption des ions métalliques est un phénomène fortement influencé par le pH de la solution. Cela est du à l'implication de mécanismes eux-mêmes très dépendants du pH, comme l'échange d'ions, la complexation ou la rétention par forces électrostatiques.



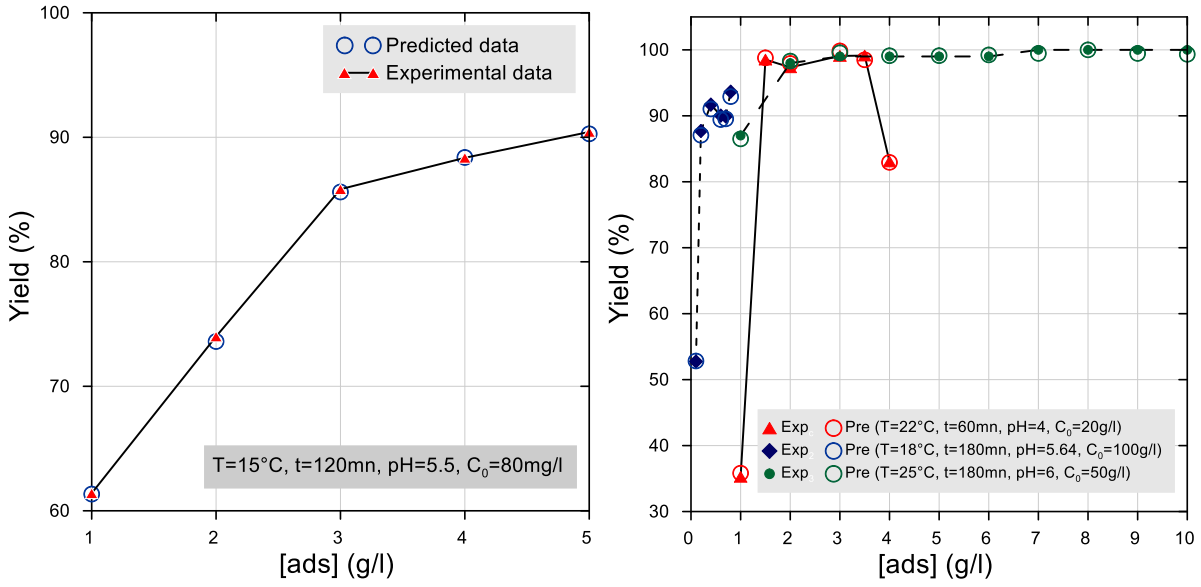
(a) (b)

Figure III.12 : Effet du pH sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA

La figure (III.12.a) affiche le rendement d'adsorption du nickel sur la bentonite à différents niveaux de pH. Les résultats indiquent une corrélation positive entre les niveaux de pH et l'efficacité d'adsorption. À pH=3, l'adsorption est quelque peu faible, tandis qu'une élimination presque complète des ions de nickel (92.2 %) peut être obtenue à pH=7. En revanche, le pH affecte significativement l'élimination des ions de plomb sur le charbon actif (figure III.12.b). L'étude expérimentale démontre que l'efficacité d'élimination varie entre pH=2 et pH=7. Les résultats montrent que quelle que soit la valeur de ce paramètre, une influence sur la capacité de rétention est détectée. D'après ces résultats, le pH 6 est considéré comme un pH optimal donnant les meilleurs résultats pour l'adsorption des ions plomb**(El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S 2021).**

III.3.2.3.Effet de la concentration initial en adsorbant

L'influence de la concentration en adsorbant sur le rendement d'adsorption du Ni et du Pb sur la bentonite et le charbon actif respectivement a été étudiée. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.13 (a et b).



(a) (b)

Figure III.13 : Effet de la concentration initiale en adsorbant sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA

Figure (III.13.a) montre que le taux d'élimination du nickel par la bentonite augmente avec la quantité d'adsorbant utilisée. Cela est dû au nombre accru de sites de rétention sur la surface de l'adsorbant lorsque plus de bentonite est utilisée. Ce résultat est cohérent avec la recherche de Karapinar et Donat qui ont utilisé de la bentonite comme adsorbant**(Karapinar.N; Donat.R 2009),(Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H 2021)**. Sur la base de ces résultats, nous avons sélectionné une quantité de 3g/L de bentonite comme quantité optimale.

Figure (III.13.b) démontre que le taux d'élimination du métal augmente lorsque la quantité d'adsorbant augmente. Peu importe le poids du charbon actif, il adsorbe efficacement plus d'ions Pb^{2+}. Une quantité idéale de 1g de ce charbon est adéquate pour adsorber la quantité maximale d'ions métalliques Pb^{2+}.

III.3.2.4.Effet de la température

Les résultats indiquent que l'adsorption s'est améliorée par augmentation de la température jusqu'à 30°C d'où un taux d'adsorption égale à 90.61% (Figure III.14). Cela signifie que la température a favorisé l'énergie cinétique des ions de plomb et par conséquent leur diffusion vers la surface du charbon. En revanche une augmentation de la température au delà de cette valeur cause une chute dans l'adsorption, cette observation montre que l'adsorption des ions pb^{2+} est exothermique, ce phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, s'appelle la désorption **(Ashrafi.M; Borzuie.H;. Bagherian.G; Chamjangali.M.A; Nikoofard.H 2020).**

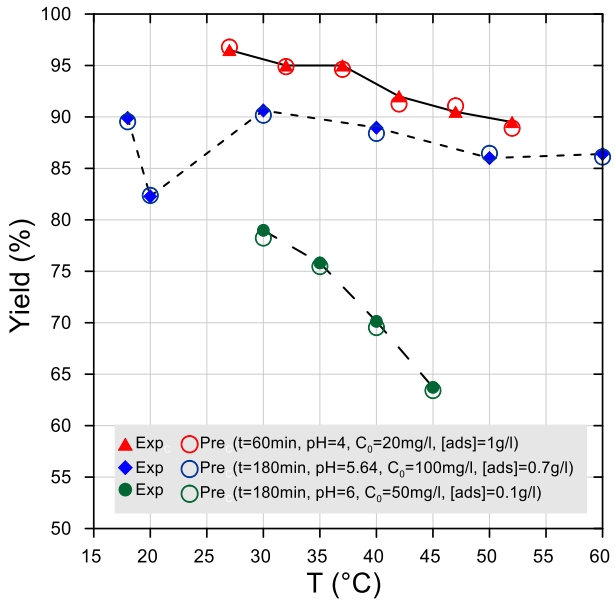
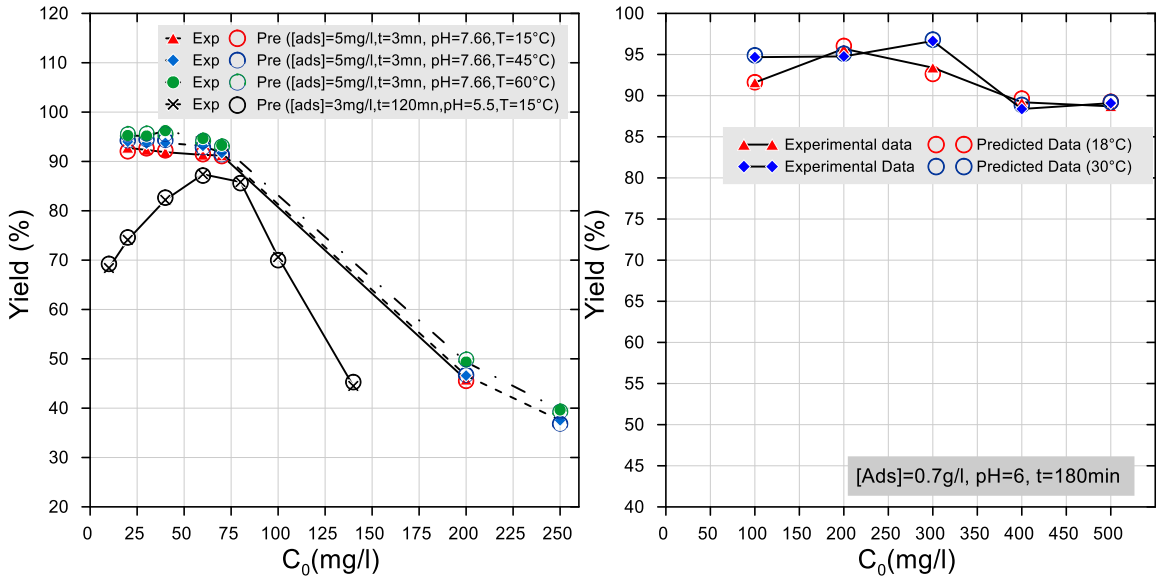


Figure III.14: Effet de la température sur l'adsorption du plomb par le charbon actif et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par ANN

III.3.2.5.Effet de la concentration initial en métal

L'efficacité des deux adsorbants pour l'élimination du nickel et du plomb des solutions aqueuses a été étudiée en faisant varier la concentration des métaux dans la plage de 10 à 800mg/L(Fig.III.15 a et b).



(a) (b)

Figure III.15 : Effet de la concentration initiale en métal sur l'adsorption du nickel par la bentonite (a) et du plomb par le charbon actif (b) et comparaison entre les données expérimentales et ce prédite par RNA

D'après la figure (III.15.a), nous constatons que le rendement d'adsorption de l'argile augmente avec l'accroissement de la concentration initiale en métal et ce, jusqu'à une valeur de 80mg/l. Au-delà de cette valeur, nous remarquons la stabilisation du rendement adsorbé. Ceci s'explique par le fait que dans les solutions diluées, la mobilité des ions nickel est grande, ainsi l'interaction de cet ion avec l'adsorbant augmente.

La dépendance du processus d'adsorption du plomb à partir de différents concentrations initiales (100-500mg/l) par le charbon actif est illustrée à la figure (III.15.b)

L'analyse du pourcentage d'adsorption par rapport à la variation initiale à montre que le rendement d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat, l'élimination maximale de plomb a été atteinte à 200mg/l est 95.7%.

Les résultats obtenus grâce à la technique d'intelligence artificielle montrent l'efficacité du modèle proposé pour prédire les rendements d'adsorption du nickel et du plomb sur la bentonite et le charbon actif. Il a été constaté que les valeurs prédites sont très proches des résultats expérimentaux pour les deux systèmes et dans différentes conditions.

III.3.3.Validation

Pour assurer la fiabilité du modèle RNA construit, nous avons tracé les valeurs prédites de l'efficacité d'adsorption par rapport aux données expérimentales, en tenant compte de tous les paramètres de fonctionnement. Le regroupement des points autour du bisecteur illustre les similitudes entre les valeurs expérimentales, qui sont influencées par plusieurs paramètres tels que le temps de contact, le pH, les températures, la concentration initiale en métal et la concentration initiale en adsorbant, et les prédictions correspondantes générées par le modèle RNA.

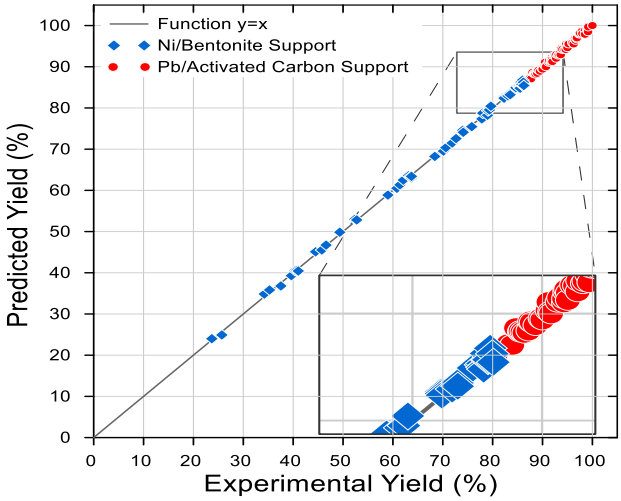


Figure III.16 : Prédiction de l'adsorption du nickel et du plomb par RNA en fonction des données expérimentales par la bentonite et le charbon actif.

III.4. Analyse statistique

Les paramètres de l'analyse statistique sont résumées dans le tableau III.4, en termes de la racine d'erreur quadratique moyenne (*REQM*), l'erreur standard de prédiction (*ESP*), l'erreur relative moyenne (*ERM*), et l'erreur relative absolue moyenne (*ERAM*), correspondant de modèle dans l'ensemble de base des données : d'apprentissage et du test. En plus des valeurs de R et R^2. Les définitions mathématiques des types d'erreurs précédentes, du coefficient de régression (R), et du coefficient de détermination (R^2), sont respectivement, données par les **Eqs (II.3–II.11)** dans la partie II.4.3 du chapitre précédent (chapitre II : Matériels et méthodes)

Tableau III.4 : Les paramètres statistiques.

	Nickel (Ni)	**Plomb(Pb)**
REQM	0.4084	0.4697
ESP	0.5009	0.5788
ERM	0.4475	0.5713
ERAM	0.4469	0.5705
R	0.9997	0.9997
$\mathbf{R^2}$	0.9994	0.9994
$\boldsymbol{R^2_{adj}}$	0.9993	0.9994

La figure III.17 et III.18 représentent les histogrammes des paramètres statistiques pour les deux métaux étudies (Nickel/bentonite), (Plomb/charbon actif) respectivement.

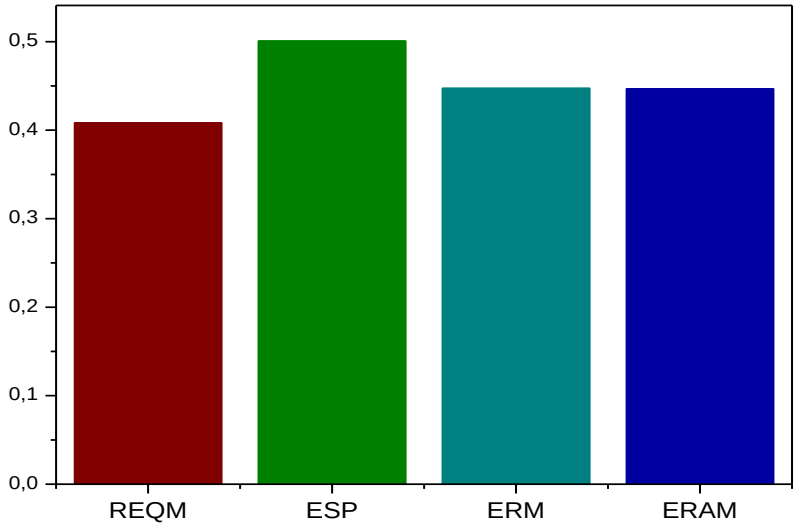


Figure III.17 : Histogramme des paramètres statistiques pour le nickel sur la bentonite.

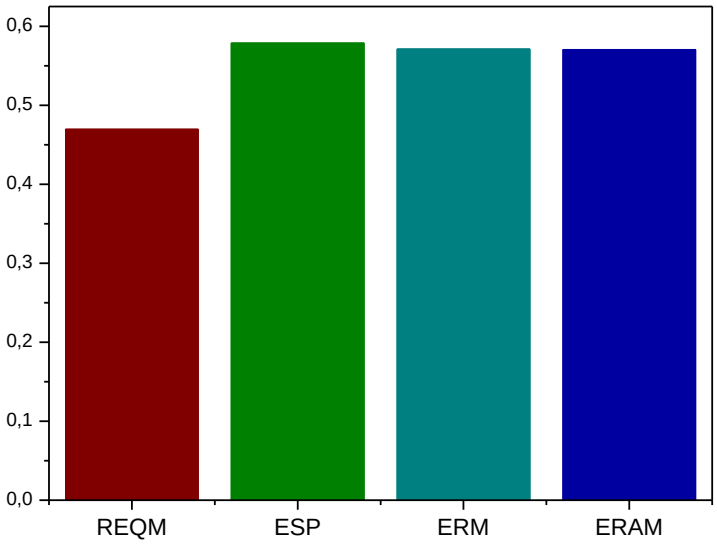


Figure III.18 : Histogramme des paramètres statistiques pour le plomb sur le charbon actif.

Selon les résultats des différents coefficients statistiques et types d'erreur présentés dans le tableau III.4 et représentés sous forme d'histogrammes (figure III.17 et III.18), le modèle développé s'est révélé très intéressant. Cela est illustré par les valeurs élevées de R^2 pour la phase de base des données, de test et de validation (R^2=0.9997 pour le nickel et le plomb), ainsi que par les valeurs minimales de la racine de l'erreur quadratique moyenne (REQM) et de l'erreur relative absolue moyenne (ERAM). La figure III.19 présente la comparaison des paramètres statistiques entre les deux métaux étudiés.

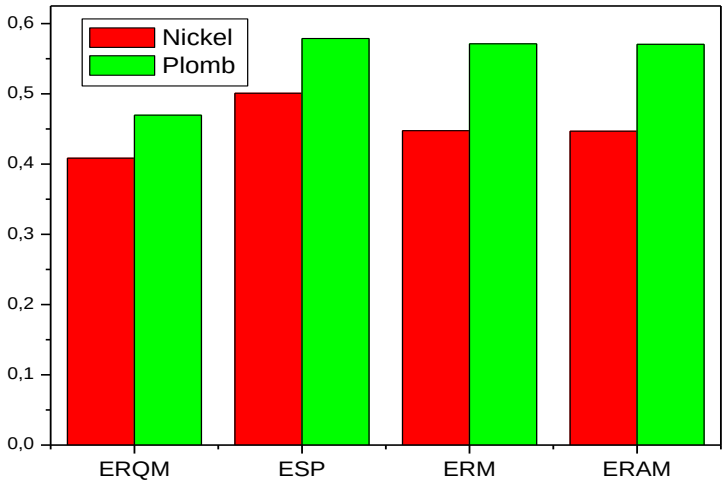


Figure III.19 : Histogramme des paramètres statistiques pour les deux métaux nickel/bentonite et le plomb/charbon actif.

D'après cette figure, on remarque que les paramètres statistiques en termes de la racine d'erreur quadratique moyenne (*REQM*), l'erreur standard de prédiction (*ESP*), l'erreur relative moyenne (*ERM*), et l'erreur relative absolue moyenne (*ERAM*) pour le système plomb/charbon actif sont supérieur par rapport au système nickel/bentonite.

L'analyse des données aboutisse à une seule conclusion : le modèle intelligent artificielle (RNA) développée est très performant et stable.

III.5. Conclusion

Le but de ce travail est de modéliser le phénomène d'adsorption statique. Deux systèmes d'adsorbants-adsorbats (Ni/bentonite) et (plomb/charbon actif) ont été étudiés sous différentes conditions opératoires. Les points de données expérimentales ont été extraits de la littérature.

Dans ce chapitre, nous avons discuté des résultats obtenus par le modèle de type RNA développé dans cette thèse, visant à prédire quatre propriétés physico-chimiques importantes pour les systèmes étudiés : la température (T), le pH, la concentration initiale en ion métallique (C_{in}) et la concentration de l'adsorbant (C_A).

Le développement de ce modèle a impliqué plusieurs étapes fondamentales, notamment la préparation de la base de données pour le calcul des paramètres du RNA, l'apprentissage et le test du modèle de type RNA, l'estimation des erreurs et le calcul des coefficients statistiques pour le modèle, puis la validation finale du modèle de type RNA.

La méthode neuronale appliquée pour la prédiction et la simulation s'est avérée efficace. Les différents tests effectués sur le modèle neuronal ont permis de calculer un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 et une erreur quadratique moyenne très faible, tendant vers 0.

En tenant compte des performances du modèle conçu, nous pouvons affirmer que notre objectif principal a été atteint, et que nous avons réussi à appliquer le modèle à différents systèmes d'adsorption.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les métaux lourds, produits par l'activité humaine, ont un impact toxique significatif sur les végétaux, les biens de consommation et la santé humaine. La réglementation des teneurs en métaux lourds dans les eaux destinées à la consommation et les rejets industriels est devenue nécessaire. Cette problématique est complexe car les métaux lourds sont largement utilisés et souvent indispensables dans divers produits en raison de leurs propriétés spécifiques, rendant leur substitution difficile.

Les défis rencontrés lors de l'expérimentation pour obtenir des données expérimentales sur le comportement de l'adsorption, tels que le temps nécessaire, les difficultés de contrôle des paramètres opérationnels et le coût des produits chimiques et des matériaux, ont incité les chercheurs à adopter une approche de modélisation. L'objectif est de développer des modèles précis décrivant le processus d'adsorption tout en contournant ces problèmes.

La modélisation neuronale de l'adsorption offre un outil puissant en raison de sa capacité à fonctionner comme des approximations universelles avec un nombre réduit de fonctions. La méthode neuronale utilisée pour la prédiction et la simulation s'est avérée efficace. Les tests réalisés sur les modèles neuronaux ont permis de calculer des coefficients de corrélation (R^2) proches de 1 et une erreur quadratique moyenne très faible, tendant vers 0.

Dans cette étude, le processus d'adsorption du nickel et du plomb sur des supports naturels, en l'occurrence la bentonite et le charbon actif, a été modélisé à l'aide d'un réseau de neurones artificiels (RNA). L'objectif principal était d'évaluer le rendement de l'adsorption des métaux absorbés. Le modèle de RNA développé a été validé pour évaluer son efficacité dans la prédiction des ensembles de données expérimentales pour les deux systèmes, à savoir le nickel/bentonite et le plomb/charbon actif.

Les réseaux de neurones artificiels peuvent modéliser de manière efficace le processus complexe d'adsorption. Cette étude a appliqué avec succès un modèle de réseau de neurones artificiels pour prédire l'adsorption du nickel et du plomb sur des supports naturels (bentonite) et synthétiques (charbon actif). L'architecture optimale du RNA comprenait 6 neurones d'entrée, 10 neurones cachés et 1 neurone de sortie. Le modèle de RNA a fourni des prédictions très précises, présentant une forte corrélation entre les résultats d'adsorption

expérimentaux et prédits. L'utilisation de 10 neurones cachés a produit les valeurs les plus élevées de R^2 et la plus faible erreur quadratique moyenne.

De plus, le RNA entraîné a été utilisé pour prédire l'impact de plusieurs paramètres, notamment le pH, le temps de contact, la concentration initiale en métal, la température, le matériau et la concentration de l'adsorbant, sur l'adsorption de ces métaux en utilisant les deux adsorbants différents.

Le RNA optimisé et entraîné a précisément représenté à la fois les données de test et de validation, avec des valeurs de R^2 de 0,99430 et 0,99439 respectivement. Cela démontre la capacité des RNA à compléter de manière précise les modèles traditionnels et complexes pour prédire des paramètres de bioprocédés tels que l'adsorption. En conclusion, les RNA peuvent efficacement compléter les modèles traditionnels et complexes dans la prédiction des paramètres de bioprocédés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

Addouch.K;Seddari.S;Cherifi.H; and Yous.R;Khalladi.R. 2022. "Raw Clay for Ibuprofen and Chlortetracycline Removal from Aqueous Solution." *Desalination and Water Treatment* 134–45.

Ademiluyi F. T, Ujile A. .. .. 2013. "Kinetics of Batch Adsorption of Iron II Ions from Aqueous Solution Using Activated Carbon from Nigerian Bamboo." *International Journal of Engineering and Technology* 3(6):624–31.

Ahmad. Z;Yao. L;Lian. Q. 2020. "The Use of Artificial Neural Network (ANN) for Modeling Adsorption of Sunset Yellow onto Neodymium Modified Ordered Mesoporous Carbon." *Chemosphere* 256:127081.

Ambreen.A. 2018. "Heavy Metal Pollution-A Mini Review." *Bacteriol M.Access* 6(3):179–81.

Amechi Ani.K;Chibundo Chukwuma.E. 2020. "Kinetics and Statistical Analysis of the Biostimulating Effects of Goat Litter in Crude Oil Biodegradation Process." *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 9.

Ammi.Y;Khaouane.L;Hanini.S. 2018. "A Model Based on Bootstrapped Neural Networks for Modeling the Removal of Organic Compounds by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes." *Arabian Journal for Science and Engineering* 43(11):6271–84.

Ashrafi.M; Borzuie.H;. Bagherian.G; Chamjangali.M.A; Nikoofard.H. 2020. "Artificial Neural Network and Multiple Linear Regression for Modeling Sorption of Pb2+ Ions from Aqueous Solutions onto Modified Walnut Shell." *Separation Science and Technology* 55(2):222–33.

Bali. M;Tlili.H. 2019. "Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Infiltration-Percolation Process and Adsorption on Activated Carbon." *International Journal of Environmental Science and Technology* 16(1):249–58.

Bashir.M;Mohan.C;Tyagi.S;Annachhatre.A. 2022. "Copper Removal from Aqueous Solution Using Chemical Precipitation and Adsorption by Himalayan Pine Forest Residue as

Biochar." *Water Science and Technology* 86(3):530–54.

Berkani.S. 2008. "Traitement Des Eaux Chargées En Nickel Par Une Bentonite Algérienne." Mémoire de magister,Ecole National Supérieure Pueolytechniq.

Bhagat.S.K;Tung.M;Yaseen.T; and Mundher.Z. 2020. "Development of Artificial Intelligence for Modeling Wastewater Heavy Metal Removal: State of the Art, Application Assessment and Possible Future Research." *Journal of Cleaner Production* 250:119473.

Bliefent.C;Perraud.R. 2004. *Chimie de l'environnement Air ,Eau,Sols,Déchets.* edited by Bruxelles.

Bouchelkia.N. 2015. "Etude de L"élimination Du Plomb, Du Zinc et Du Cadmium Par Adsorption Sur Un Charbon Actif Préparé à Base Des Noyaux de Jujube." Mémoire de magister,Université de Béjaia.

Bouhedda.M. 2011. *Architectures Neuronales Pour La Conversion Analogique/Numérique*. edited by E. Universitaires and Européennes.

Bouras.O. 2003. "Propriétés Adsorbantes d'argiles Pontées Organophiles:Synthése et Caractérisation." Thése de doctorat,univbersité de limoges:chimie et microbiologie de l'eau,France.

Bourliva.A;Michailidis.K;Sikalidis.C;Filippidis.A. 2015. "Erratum to: Adsorption of Cd(II), Cu(II), Ni(II) and Pb(II) onto Natural Bentonite: Study in Mono- and Multi-Metal Systems." *Environ Earth Sci* 73:5445.

Bourliva.A;Michailidis.K;Sikiladis.C; 2015. "Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb (II) onto Natural Bentonite: Study in Mono-and Multi-Metal Systems." *Enviromental Earth Sciences* 73:5435–44.

Bouziane.N. 2007. "Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazple Par Voi Photochimique et Par Adsorption Sur La Bentonite et Le Charbon Actif En Poudre." Mémoire de Magister, Université deMentouri de Constantine.

Brigden.K;Labunska.I;Stringer. R. 2000. "Identification of Organic Pollutants and Heavy Metal Contaminants in Samples Collected from the Petacol Hazardous Waste Incinerator, Zarate, Argentina 2000."

Carretero.M.I. 2002. "Clay Minerals and Their Beneficial Effects upon Human Health." *Appl Clay Sci* 21:155–63.

Chartie.R;Lansiart.M. 2004. *Document d'orientation Sur Les Risques Sanitaires Liés Aux Carrières Réflexions Sur Les Composantes Sources de Dangers et Transferts Dans Les Études d'impact*.

Cherifi. H; Bentahar. F;Hanini.S. 2013. "Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons." *Applied Surface Science 282* 52–59.

Cybenko.G. 1989. *Approximations by Superpositions of Sigmoidal Functions. Math.Control Signals Systems.*

Darsey. J. A. 2006. *Neural Networks in Chemical and Physical Systems*. World Scientific Publishing.

Derras.B. 2011. "Contribution Des Données Accélérométriques de KiK-Net à La Prédiction Du Mouvement Sismique Par l'approche Neuronale Avec La Prise En Compte Des Effets de Site." Thése de Doctorat ,Université Aboubekr Belkaid,Tlemcen.

Ditrich.M. 1998. "Les Métaus Lourds et Leurs Effets Sur La Santé." edited by C. à l'école polytechnique de Zurich.

Djab.M;Makhoukh.B. 2018. "Adsorption of Cadmium onto Modified Bentonites from Aqueous Solutions." *J. Mater. Environ. Sci* 9(8):2238–46.

Dowlatshahi.S;Torbati.A.R.H; Loloei.M. 2014. "Adsorption of Copper, Lead and Cadmium from Aqueous Solutions by Activated Carbon Prepared from Saffron Leaves." *Enviromental Health Engineering and Management Journal* 1(1):37–44.

Drah.A;Tomic.N.Z;Heinemann.R.J. 2017. "Highly Ordered Macroporous γ-Alumina Prepared by a Modified Sol-Gel Method with a PMMA Microsphere Template for Enhanced Pb2+, Ni2+ and Cd2+ Removal." *Ceramics International* 43(16):13817–27.

Dreyfus.G;Martinez.J.M;Samuelides.M;Gordon.M.B;Badran.F;Thiria.S. 2008. *Apprentissage Statistique : Réseaux de Neurones : Cartes Topologiques Machines à Vecteurs Supports*. eyrolles.

Faur-Brasquet.C; and Reddad.Z;Kadirvelu.K;Le. 2002. "Modeling the Adsorption of Metal

Ions (Cu2+, Ni2+, Pb2+) onto ACCs Using Surface Complexation Models." *Applied Surface Science* 196(1–4):356–65.

Ferhat.M. 2012. "Co-Adsorption Des Métaux Lourds Sur La Bentonite Modifiée En Présence de Floculants Minéral et Biologique." Mémoire de magister, université Mouloud mammeri Tizi-ouzou.

Fiani.E. 2000. *Adsorption de Polluants Gazeux Sur Des Filtres de Charbon Actif. Modélisation Des Échanges Couples de Matière et de Chaleur*. LPMG-EMSE,.

Funahashi.K.I. 1989. *On the Approximate Realization of Continuous Mappings by Neural Networks*.

Gheraba.L. 2020. "Modélisation Dynamique Des Paramètres de Pollution et Traitement Biologique Par Un Modèle Neuro-Fuzzy." Thése de Doctorat,Université de Médéa.

Giles.C.H;Smith.D;Huitson.A. 1974. "A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical." *Journal of Colloid and Interface Science* 47(3):755–65.

Gulzar.A;Ihsanullah.I;Mu.N;Mika.S. 2022. "Applications of Artificial Intelligence in Water Treatment for Optimization and Automation of Adsorption Processes: Recent Advances and Prospects." *Chemical Engineering Journal* 427:130011.

Guo.X;Yang.Z;Dong.H;Guan.X; 2016. "Simple Combination of Oxidants with Zero-Valent-Iron (ZVI) Achieved Very Rapid and Highly Efficient Removal of Heavy Metals from Water." *Water Research* 88:671–80.

Hamdache.F;Chergui.A;Halet.F;Yedou.A.R. 2019. "Copper, Zinc and Nickel's Removal by Bentonite Clay: Case Study in Mono and Multicomponent Systems." *Algerian Journal of Enviromental Science and Technology* 5:858–66.

El Hanandeh.A; Mahdi.Z; Imtiaz.M.S. 2021. "Modelling of the Adsorption of Pb, Cu and Ni Ions from Single and Multi-Component Aqueous Solutions by Date Seed Derived Biochar: Comparison of Six Machine Learning Approaches." *Environmental Research* 192.

Hinz.C. 2001. "Description of Sorption Data with Isotherm Equations." *Geoderma* 99(3–4):225–43.

IARC. 2020. *World Health Organization International Agency for Research on Cancer (IARC)*. World Cancer Report: Cancer Research for Cancer Prevention, IARC.

Jayet.A. 2002. *Affective Computing: Apport Des Processus Emotionnels Aux Systèmes Artificiels.*

Kabata.A;Pendias.H. 2000. "Trace Elements in Soils and Plants." *Trace Elements in Soils and Plants*.

Karapinar.N; Donat.R. 2009. "Adsorption Behaviour of Cu2+ and Cd2+ on to Natural Bentonite." *Desalination* 123–29.

Karri. R. R; Sahu. J. N. 2018. "Modeling and Optimization by Particle Swarm Embedded Neural Network for Adsorption of Zinc (II) by Palm Kernel Shell Based Activated Carbon from Aqueous Environment." *Environmental Management 206* 178–91.

Kettab.A. 1992. *Traitement Des Eaux Potables*. O.P.U,Alger.

Khezami. L; Capart. R. 2003. "Production Du Charbon Actif à Partir de Bois Thermocompressé et Autres Déchets Végétaux." *Récents Progrès En Génie Des Procédés.* (90):533–40.

Kiraz.A;Canpolat.O; Erkan.E;Özer.F. 2019. "Artificial Neural Networks Modeling for the Prediction of Pb(II) Adsorption." *International Journal of Environmental Science and Technology* 16(9):5079–86.

Kılıç.M;Janabi.A.S.K. 2017. "Investigation of Dyes Adsorption with Activated Carbon Obtained from Cordia Myxa." *Bilge International Journal of Science and Technology Research* 1(2):87–104.

Koller.E. 2005. *Aide-Mémoire de Génie Chimique*. Dunod.

Lagergren.S;Svenska.B.K. 1898. "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances." *Handlingar* 24:1–39.

Larakeb.M;Youcef.L;Achour.S. 2017. "Removal of Zinc from Water by Adsorpion on Bentonite and Kaolin." *Athens Journal of Sciences* 4(1):47–58.

Lenoble.V. 2003. "Elimination de l'Arsenic Pour La Production d'eau Potable :Oxydation Chimique et Adsorption Sur Des Substrats Solides Innovants." Thése de

doctorat,Université de limoges.

Liao.S.H;Wen.C.H. 2007. “Artificial Neural Networks Classification and Clustering of Methodologies and Applications-Literature Analysis from 1995 to 2005.” *Expert Systems With Applications* 32(1):1–11.

Limousin.G;Gaudet.J.P;Charlet.L;Szenknect.S;Brathes.V;Krimissa.M. 2007. “Sorption Isotherms :A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement.” *Applied Geochemistry* 22(2):249–75.

Mahmoud.D.K;MohdSalleh.M.A. 2012. “Langmuir Model Application on Solid-Liquid Adsorption Using Agricultural Wastes: Environmental Application Review.” *Undefined*.

Mandal.S;Mahapatra.S.S;Sahu.M.K;Patel.R.K. 2015. “Artificial Neral Network Nmodelling of As(III) Removal from Water by Novel Hybrid Material.” *Process Safety and Environmental Protection3 93*. 249–64.

McCulloch.W.S;Pitts.W. 1943. *A Logical Calculus of the Ideas Immanent in Nervous Activity," Bulletin of Mathematical Biophysics 5*.

McKay.G. 1984. “The Adsorption of Basic Dye onto Silica from Aqueous Solution -Solid Diffusion Model.” *Chemical Engineering Science*. 39:129–38.

Mimanne.G;Benhabib.K; Benghalem.A;Taleb. S. 2014. “Etude de l’Adsorption Des Métaux Lourds (Pb et Cd) En Solution Aqueuse Sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l’Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite F.” *J. Mater. Environ. Sci* 5(4):1298–1307.

Mimanne, G., K. Benhabib, A. Benghalem, and S. Taleb. 2014. *Etude de l’Adsorption Des Métaux Lourds (Pb et Cd) En Solution Aqueuse Sur Charbon Actif et Montmorillonite Sodée de l’Ouest Algérien (Study of the Adsorption of Heavy Metals (Pb and Cd) in Aqueous Solution on Activated Carbon and Sodium Montmorillonite from Western Algeria)*. Vol. 5.

Mohan.D;Pittman.C.U;Steele.P.H. 2006. “Single, Binary and Multi-Component Adsorption of Copper and Cadmium from Aqueous Solutions on Kraft Lignin--a Biosorbent.” *Journal of Colloid and Interface Science* 297(2):489–504.

Mohan.D;Singh.K.P. 2002. "Single- and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse--an Agricultural Waste." *Water Research* 36(9):2304–18.

Moreno-Castilla.C. 2004. "Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials." *Carbon* 42(1):83–94.

Pauletto.P.S; Dotto.G.L; Salau.N.P.G. 2020. "Optimal Artificial Neural Network Design for Simultaneous Modeling of Multicomponent Adsorption." *Journal of Molecular Liquids* 320.

Pavan Kumar.G.V.S.R;Avinash Malla.K;Yerra.B;Rao.K.S. 2019. "Removal of Cu(II) Using Three Low-Cost Adsorbents and Prediction of Adsorption Using Artificial Neural Networks." *Applied Water Science* 9(3):44.

Rebouh.S; Bouhedda.M; Hanini.S;Djellal.A. 2015. "Neural Modeling Adsorption of Copper, Chromium, Nickel, and Lead from Aqueous Solution by Natural Wastes." *Progress in Clean Energy* 1:341–356.

Rebouh.S. 2015. "Utilisation Des Différents Techniques d'intelligence Artificielle Pour La Modélisation Du Procédé de Séparation Par Adsorption Solide-Liquide:Etude Comparative." Thése de doctorat, Université Dr Yahia Fares de Medea.

Rivals.I;Personnaz.L. 2003. *Les Réseaux de Neurones Formels Pour La Modélisation, La Commande et La Classification*. CNRS Editi.

Roubehie Fissa. M. 2021. "Estimation de Quelques Propriétés Physico-Chimiques Des Hydrocarbures En Fonction de Leurs Propriétés (RQSP) En Utilisant La Méthode de Réseaux de Neurone Artificiel (RNA)." Thése de doctorat,Université 8 Mai 1945, Guelma.

Schuhmacher.M;Bellés.M; Llobet. J. M; Domingo. J. L. 2008. "Levels of Metals in Soils and Vegetation in the Vicinity of a Municipal Solid Waste Incinerator." *Https://Doi.Org/10.1080/02772249609358354* 56(1–4):119–32.

Sedira.N. 2012. "Etude de l'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu de Noyaux de Dattes." Mémoire de Magister ,université Mohames Chérif Massaadia Souk-Ahras.

Sediri.M. 2017. “Contribution a La Modélisation de l’adsorption Dynamique : Etude Comparative.” Thése de doctorat,Université de Médéa.

Shailendra.B; Saurabh.J ;Somen.J. 2020. “Application of ANN and RSM on Fluoride Removal Using Chemically Activated D. Sissoo Sawdust.” *Environmental Science and Pollution Research* 27(15):17717–29.

Sharma.S.K. 2001. *Adsorptive Iron Removal from Groundwater.* CRC Press.

Si-Moussa. C. 2010. “Modélisation Des Équilibres de Phases à Pression Élevées Par Les Réseaux de Neurones Artificiels.” Thèse de doctorat, université de Médéa, Algérie.

Singh.M;Sharma.R;Banerjee.U.C. 2002. “Biotechnological Applications of Cyclodextrins.” *Biotechnologie Advances* 20(5–6):341–59.

Slasli.M.A. 2002. “Modélisation de l’adsorption Par Les Charbons Microporeux : Approches Théorique et Expérimentale.” Thése de doctorat,université de Neuchatel.

Sun.L.M;Meunier.F;Brodu.N;Manero.M.H. 2016. “Adsorption-Aspects Théoriques.” *Technique de l’ingénieur.* J2730 V2.

Szeto.Y.S;McKay.G; Cheung.W.H. 2007. “Intraparticle Diffusion Processes during Acid Dye Adsorption onto Chitosan.” *Bioresource Technology* 98(15):2897–2904.

Tian.X; Qu.J; Jiang.Z;Cao.B;Akindoli.M.S. 2020. “Multi-Component Adsorption of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) onto Microwave-Functionalized Cellulose: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, Mechanisms and Application for Electroplating Wastewater Purification.” *Journal of Hazardous Materials* 387.

Trifi.I.M. 2012. “Etude de l’élimination Du Chrome VI Par Adsorption Sur l’alumine Activée et Par Dialyse Ionique Croisée.” Thése de doctorat , université paris-Est-Francais.

Udeye.V, Tangjuank. S. Insuk .. N. Tontrakoon. .. ;. 2009. “Adsorption of Lead(II) and Cadmium(II) Ions from Aqueous Solutions by Adsorption on Activated Carbon Prepared from Cashew Nut Shells.” *World Academy of Science, Engineering and Technology*.

Wang. X. S; Li. Z. Z; Sun. C. 2009. “A Comparative Study of Removal of Cu (II) Fromaqueous Solutions by Locally Low-Cost Materials : Marine Macroalgae and Agricultural by-Products.” *Desalination* (235):146–59.

Yasin.Y;Ahmad.F.B.H;Ghaffari-Moghaddam.M;Khajeh.M. 2014. "Application of a Hybrid Artificial Neural Network-Genetic Algorithm Approach to Optimize the Lead Ions Removal from Aqueous Solutions Using Intercalated Tartrate Mg-Al Layered Double Hydroxides." *Enviromental Nanotechnologie,Monitoring et Management* 1(2):2–7.

Yetilmezsoy. K; Demiral. S. 2008. *Artificial Neural Network (ANN) Approach for Modeling OfPb(II) Adsorption from Aqueous Solution by Antap Pistachio (Pistacia Vera L)*. shells. J.

Yous.R;Cherifi.H;Khalladi.R. 2021. "Kinetic Models of Competitive Adsorption of Cadmium–Iron Mixture on Montmorillonite." *Desalination and Water Treatment* 221:207–17.

Yous.R;Khalladi.R;Cherifi.H. 2021. "Simultaneous Sorption of Heavy Metals on Algerian Bentonite: Mechanism Study." *Water Science & Technology* 84:3676.

Yous.R. 2019. "Traitement Des Rejets Liquides Par Adsorption Sur Des Matrices Naturelles." Thése de doctorat, université Dr Yahia Fares Médéa.

ANNEXE

Les résultats de comparaison entre les rendements d'adsorption prédits et expérimentaux des deux métaux par deux types d'adsorbants

Matériaux 1 : Ni 2 : Pb	t (mn)	[ads] (g/L)	C_{in} (mg/L)	pH	T (°C)	Y_{exp} (%)	Y_{pred} (%)
2	60	3	20	4	22	99.08	99.84
1	120	3	100	5.5	15	70.62	70.37
2	180	0.6	100	5.64	18	90.03	89.43
1	5	5	100	7.66	16	85.50	84.80
2	5	0.5	10	6	25	78.00	78.74
2	60	0.5	40	6	25	52.36	52.98
2	180	1	50	2	25	34.21	34.83
2	60	1	20	4	47	90.50	91.07
1	3	5	30	7.66	16	92.33	92.66
1	120	3	80	5	15	85.87	85.69
2	180	0.7	500	6	30	89.09	89.27
1	120	3	80	5.5	15	85.83	85.60
2	180	0.7	100	5.64	20	82.28	82.37
1	120	4	80	5.5	15	88.35	88.38
2	180	0.7	200	6	30	94.77	95.51
2	140	0.5	70	6	25	62.08	62.49
2	180	0.7	100	5.64	30	90.63	90.17
2	180	0.7	300	6	30	96.65	96.41
1	180	5	100	7.66	60	97.50	97.97
1	3	5	70	7.66	16	91.21	91.09
2	180	0.2	100	5.64	18	87.70	87.06
1	3	5	60	7.66	45	93.16	92.82
1	3	5	40	7.66	16	91.87	92.25
1	120	3	80	6	15	89.21	89.17
2	120	1	20	4	22	59.00	58.86
1	5	3	80	5.5	15	40.38	40.55
1	3	5	30	7.66	45	93.66	94.44
1	120	3	20	5.5	15	74.10	74.10
1	40	3	80	5.5	15	79.65	80.43
2	60	1	20	4	37	95.00	94.63
1	140	5	100	7.66	16	92.00	91.94
2	180	0.7	100	5	18	79.07	79.33
2	180	1	50	5	25	82.21	82.52
2	180	0.7	100	5.64	40	88.96	88.40
1	20	3	80	5.5	15	79.35	79.53
2	45	1	20	4	22	93.50	93.63

2	180	0.8	100	5.64	18	93.66	92.91
1	5	5	100	7.66	45	86.25	85.45
2	180	0.7	100	2	30	25.70	24.91
2	90	1	20	4	22	97.50	98.20
2	20	0.5	20	6	25	60.80	60.52
1	160	5	100	7.66	45	92.80	93.06
1	3	5	60	7.66	16	91.33	91.47
2	180	0.7	100	5.64	18	89.90	89.53
1	120	2	80	5.5	15	74.00	74.60
1	120	3	80	7	15	92.55	92.62
2	300	0.5	100	5.64	18	96.90	97.01
2	60	1	20	4	32	95.00	94.89
2	180	0.1	50	6	35	75.81	75.46
1	120	5	80	5.5	15	90.43	90.28
2	180	0.1	50	6	40	70.13	69.53
1	120	1	80	5.5	15	61.41	61.34
2	180	3	50	6	25	99.00	99.56
1	5	5	100	7.66	60	88.65	88.19
1	3	5	60	7.66	60	94.66	94.20
1	240	3	80	5.5	15	86.17	86.24
2	180	0.1	50	6	30	78.98	78.23
2	180	0.7	100	7	18	88.30	88.30
1	15	5	100	7.66	45	88.00	88.64
2	180	8	50	6	25	100.00	100.00
1	3	5	40	7.6	60	96.25	95.54
2	60	1	20	4	27	96.50	96.78
1	45	5	100	7.66	16	88.50	88.30
1	120	3	40	5.5	15	82.20	82.66
1	3	5	250	7.66	60	39.64	39.29
1	120	3	140	5.5	15	44.50	45.09
2	60	1.5	20	4	22	98.52	98.79
1	3	5	20	7.66	60	95.25	95.53
1	3	5	20	7.66	16	92.75	92.06
1	3	5	70	7.66	60	93.28	93.02
1	15	3	80	5.5	15	71.88	71.49
2	180	0.4	100	5.64	18	91.70	91.03
2	75	0.5	100	5.64	18	98.00	98.05
1	120	3	10	5.5	15	68.40	68.24
2	180	0.1	50	6	45	63.72	63.41
1	3	5	200	7.66	60	49.35	49.84
2	250	0.5	100	5.64	18	96.90	96.79
2	10	0.5	30	6	25	41.03	40.43
2	180	0.7	100	7	30	85.44	84.97

2	30	1	20	4	22	83.50	83.21
1	8	5	100	7.66	16	85.40	85.33
2	15	1	20	4	22	63.50	63.34
2	75	1	20	4	22	99.00	98.82
2	180	0.7	100	2	18	23.69	23.99
2	180	0.1	100	5.64	18	52.75	52.82
1	100	5	100	7.66	60	96.00	95.99
2	180	0.7	100	5.64	60	86.40	86.11
2	180	1	50	4	25	72.66	72.57
2	50	0.5	100	5.64	18	99.18	99.67
2	60	1	20	4	42	92.00	91.26
1	3	5	200	7.66	16	45.75	45.53
1	10	3	80	5.5	15	63.71	63.05
1	50	5	100	7.66	45	90.70	90.00
1	120	3	80	8	15	96.48	96.69
2	40	0.5	30	6	25	40.71	40.54
2	10	0.5	10	6	25	83.50	83.53
1	3	5	200	7.66	45	46.60	46.72
2	180	0.7	100	5	30	85.44	85.00
2	60	1	20	1	22	35.26	35.82
1	3	5	70	7.66	45	91.71	91.40
2	25	0.5	100	5.64	18	97.90	98.60
1	20	5	100	7.66	60	91.80	92.02
2	180	0.7	100	3	18	77.84	77.34
1	3	5	40	7.66	45	93.75	94.29
1	120	3	80	4	15	85.31	85.21
2	180	0.7	100	5.64	50	86.00	86.75
1	3	5	30	7.66	60	95.16	95.62
1	3	5	20	7.66	45	94.00	94.24
1	120	3	60	5.5	15	87.40	87.14
1	3	5	250	7.66	45	37.54	36.80
2	60	1	20	4	52	89.50	88.91
2	180	1	50	9	25	85.68	86.27
2	60	2	20	4	22	97.35	97.94
2	60	1	20	5	22	98.52	97.88
2	125	0.5	100	5.64	18	94.40	94.14
2	60	3.5	20	4	22	99.13	98.49
2	200	0.5	100	5.64	18	96.00	95.83
1	160	3	80	5.5	15	84.67	84.91
2	60	4	20	4	22	83.07	82.94
2	140	0.5	90	6	25	63.12	63.54

PUBLICATION SCIENTIFIQUE