République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Yahia Fares de Médéa

Faculté de Technologie
Département du Génie des procédés

Mémoire de fin d'étude

En Vue de l'obtention du diplôme Master en Génie Chimique

Thème

Modélisation de phénomène d'adsorption statique

Présenté par :

M. AL-OFAIRI Esmail Musaed Yahya Mohammed

Proposé par :

Dr. Abdallah ABDALLH EL HADJ

Année universitaire
2020-2021

Dédicaces

A mon père, que la grâce d'Allah soit sur lui, qui peut

être fier et trouver ici le résultat de longues années de

sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie

A ma mère, que DIEU lui protège, qui a été le secret de

ma patience et la poursuite de mes études et qui œuvré pour ma réussite

A mes frères et sœurs, que DIEU leur protège, qui m'ont soutenu à tout moment.

A tous ceux qui m'aident et me conseillent.

mes chers amis.

Je vous dédie tous ce travail.

Remerciements

Je tiens premièrement à prosterner remerciant Allah le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience pour terminer ce travail.

Je remercie ensuite mon cher encadreur Dr. **Abdallah ABDALLH EL HADJ** pour m'avoir honoré par son encadrement, ses conseils précieux, sa patience et ses nobles valeurs humaines.

Je remercie également mon Co-encadreur Dr. **Yamin MESELLEM**, pour ses conseils, ses lectures enrichissantes, ses accompagnements et son suivi continu et ses éclairages techniques.

Ce serait de l'ingratitude si j'ose oublier l'aide précieuse du Dr. **Maamar LAIDI** pour son aide et pour ses conseils qui étaient spontanés. Pour leur disponibilité, je ne peux que les remercier du fond du cœur.

Mes remerciements vont également aux mes amies Abuzubaida Mohammed, Alshawafi Mohamed, Dr.Mujmmel, Dr.Mohamed alhalemy, EssamA lhatimy, Ali Jamal, Alsharafi Muntaser, Abuzubaida, Mahmoud).

ملخص : نمذجة ظاهرة الامتزاز الثابت او المستقر

يعد إزالة الملوثات المعدنية أو التخفيف من كميتها النسبي في مياه الصرف الصناعي ذات أهمية قصوى للتقنيات الحديثة للمعالجة وخاصة تقنية الامتزاز الثابت. الهدف الرئيسي من هذه الأطروحة هو استخدام تقنيات الذكاء الاصطناعي للتنبؤ للامتزاز الثابت للملوثات المعدنية في وجود الكربون المنشط تحت ظروف تشغيلية مختلفة، علما أن نقاط البيانات التجريبية أخذت من المقالات العلمية.

في هذا العمل تم إجراء مساهمة تعتمد على تطبيق الشبكات العصبونية الاصطناعية للتنبؤ للامتزاز المستقر لمتعدد الأنظمة على الكربون المنشط يحتوي على 6 مركب معدني يشمل قاعدة بيانات ذات 365 قيمة تجريبية. استعملت خمسة خلايا عصبية في طبقة الدخول، وخلية واحدة في طبقة الخروج تتمثل في التركيز النسبي للملوثات المعدنية، حيث تم تطبيق خوارزمية الانتشار الرجعي ليفنبيريغ ماركارد. استعملت وظائف نقل اللوغاريتمية السينية (Logsig) و الضل السيني (purelin) على التوالي في الطبقة المخفية وفي طبقة الخروج. تظهر النتائج المحصل عليها من قبل RNA الأمثل بمعامل ارتباط R=0,997 مع جذر متوسط الخطأ التربيعي REQM=0,029 خلال مرحلة التعميم. كما تم إجراء تحليل الحساسية باستخدام طريقة الشبكة العصبية الاصطناعية لدراسة تأثير جميع المدخلات على المخرجات حيث أظهرت النتائج أن جميع معلمات الإدخال لها أهمية نسبية على المخرجات (التركيز النسبي)، حيث لا يمكن إهمالها

الكلمات المفتاحية : الشبكات العصبونية الاصطناعية ; الامتزاز الثابت ; الملوثات المعدنية ; الكربون المنشط.

Résumé : Modélisation des phénomènes d'adsorption statique

L'objectif principal de cette thèse est l'application des techniques d'intelligence artificielle pour prédire avec précision l'adsorption statique de polluants metalliques en présence de charbon actif dans différentes conditions opératoires dont les points des données expérimentales ont été tirés directement de la littérature.

Dans ce travail, une contribution est été apportées concerne l'application de réseaux de neurones artificiels pour prédire l'adsorption statique des multi-systèmes constitués de six composés metaliques sur le charbon actif comprend une base de données de 365 valeurs expérimentales. L'architecture optimisé du RNA contient huit neurones dans la couche d'entrée correspond aux huit paramètres d'entrés, quarante-cinq neurones dans la couche cachée et un seul dans la couche de sortie correspond à la concentration réduite de polluants organiques. L'algorithme de retro-propagation Levenberg-Marquardt (LM) a été appliqué. Les fonctions de transfert sigmoïde logarithmique (Logsig) et tangente hyperbolique (purelin) sont utilisées respectivement pour la couche cachée et la couche de sortie. Les résultats obtenus montrent la grande capacité d'estimation de modèle neuronal conçu avec un coefficient de corrélation (R=0,997) et la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM=0,029). Une analyse de la sensibilité de l'importance relative des variables d'entrée sur la sortie montre que tous les paramètres d'entrées ont une influence considérable sur la concentration réduite. Où ils ne pouvaient pas être négligés. s. Six paramètres d'entrée ont été utilisés. Le technique comparées sont les réseaux neuronaux artificiels (RNA), le système d'inférence neuro-floue ada.

Mots clés : *Réseau neuronal artificiel ; Adsorption dynamique ; Polluants organiques ; Charbon actif.*

Abstract: Modeling of static adsorption phenomena

The main objective of this thesis is to apply artificial intelligence techniques to predict the statique adsorption of metalliques pollutants in the presence of activated carbon under different operating conditions from which the points of the experimental data have been drawn from the literature.

In this work, one contribution have been made concerns the application of artificial neural networks to predict the static adsorption of multi-systems consisting of sex components includes a database of 365 experimental values. The optimized architecture of ANN contains eight neurons in input, and one in the output layer corresponds to the reduced concentration of organic pollutants. The Levenberg-Marquardt (back-propagation) algorithm was applied. The logarithmic sigmoid (Logsig) and hyperbolic tangent (purelin) transfer functions are used for the hidden layer and the output layer, respectively.

The results obtained showed the high estimation ability of the conceived RNA with correlation coefficient R=0,997 and square root of the mean square error RMSE=0,029.

The second contribution includes a comparative study of the efficiency of three computational intelligence techniques for multi-system static adsorption modelling containing 7 metalliques compounds with 365 experimental values

Six input parameters were used. The techniques compared are Artificial Neural Networks (ANNs).

Key words : *Artificial Neural Network ; Dynamic Adsorption ; Organic Pollutants ; Activated Carbon.*

Sommaire

Dédicaces I
Remerciements.....II
Résumé.....III

Table des matières.....VI

Liste des figures.....X

LISTE DES TABLEAUX.....XI

Liste des abréviations.....XXI
INTRODUCTION GENERALE 1

Chapitre I.

Généralités sur l'adsorption

I.1. Introduction 4

I.2. Description de l'adsorption.....4
I.2.1. Définition.....4
I.2.2. Type d'adsorption.....5
I.2.2.1. L'adsorption physique (ou physisorption).....5
I.2.2.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption).....6

I.2.3. Cinétique d'adsorption.....7
I.2.4. Mécanismes d'adsorption.....7
I.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....8
I.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre 8
I.2.5.2. Modèle de pseudo-second ordre 8
I.2.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire 9

I.3. Adsorption à l'équilibre.....9

I.4. Réversibilité de l'adsorption : désorption à l'équilibre 10
I.5. Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption.....10
I.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant 10
I.5.1.1. La structure de l'adsorbant 10
I.5.1.2. La surface spécifique 10
I.5.1.3. La nature d'adsorbant 11
I.5.1.4. La distribution de la taille des pores 11
I.5.1.5. La distribution de la taille des grains.....11
I.5.1.6. La porosité.....12
I.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat 13
I.5.2.1. La solubilité.....13

I.5.2.2. La polarité 13

I.5.2.3. La dimension moléculaire 13
I.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires 13

Sommaire

I.5.3.1. La température 13
I.5.3.2. Le pH de la solution.....14
I.5.3.3. La concentration du polluant.....14
I.5.3.4. La vitesse de l'agitation 14

I.6. Différents types d'adsorbants.....14
I.6.1. Les zéolithes 14
I.6.2. Les alumines activées.....14
I.6.3. Les argiles activées.....15

Chapitre II.

Isothermes d'adsorption

II.1. Définition 16

II.2. Classifications des isothermes d'adsorption.....16
II.2.1.Classe L.....17
II.2.2. Classe S 17
II.2.3. Classe H 17
II.2.4. Classe C.....17

II.3. Différents modèles d'isothermes 17
II.3.1. Modèle d'isotherme de Langmuir.....18
II.3.2. Modèle d'isotherme de Freundlich 19
II.3.3. Modèle d'isotherme de Temkin.....19
II.3.4. Modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R) 20
II.3.4. Modèle d'isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET).....20
II.3.5 .Modèle d'isotherme de Toth.....21
II.3.6. Modèle d'isotherme d'adsorption de Harkins-Jura 21
II.3.7. Modèle d'isotherme de Halsey 21
II.3.8. Modèle d'isotherme d'Elovich 22
II.4. Conclusion 22

Chapitre III.

Notions théoriques sur l'intelligence artificielle

III.1. Historique sur les réseaux de neurones artificiels (RNA) 23

III.2. Neurones biologiques.....24

III.3. Neurones artificiels ou formel.....26
III.4. Fonctions d'activations.....27
III.4.1. Fonction d'activation linéaire (purelin) 27

III.4.2. Fonction d'activation sigmoïde logarithmique (logsig).....27

Sommaire

III.4.3. Fonction d'activation tangente hyperbolique (tansig) 28
III.4.4. Fonction d'activation SPOCU 28
III.5. L'architecture de RNA.....29
III.5.1. Réseaux multi-couches (feed-forward).....30
III.6. Apprentissage des réseaux de neurones 30
III.6.1. Apprentissage supervisé 30
III.7. Algorithme d'apprentissage de retro-propagation (BP)..... 30
III.9. Procédure de développement d'un réseau de neurones..... 32
III.9.1. Sélection et séparation des variables d'entrées/sortie.....32
III.9.2. Collection de ces variables de l'expérience ou tirées à partir de la littérature.....32
III9.3. Division de la base obtenue entre apprentissage/test et validation 33
III.9.4. Normalisation des données.....33
III.9.5. Choix du type de réseau de neurones.....33
III.9.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée et le nombre de couche cachée 33
III.9.7. Choix de la fonction de transfert pour chaque couche 33
III.9.8. Apprentissage/validation et test du modèle développé 34
III.9.10. Mesurer la performance du model en utilisant des paramètres statistiques entre sa sortie et celle désirée 34
III.9.11. Représentation des résultats en termes graphiques et tableaux 34
III.10. Conclusion.....35

Chapitre IV.

Modélisation de l'adsorption multi-composants par le réseau de neurones artificiels (RNA)

IV.1. Iintroduction 36
IV.2.Modélisation par RNA.....36
IV.2.1. Méthodologie de travail :.....36
IV.2.2.Collection et préparation de la base des données.....37
IV.3. Résultats de modélisation par RNA.....39
IV.3.1. Choix et optimisation des paramètres de RNA 39
IV.3.2. Interprétation des résultats 39
IV.4.Conclusion :.....45

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Quelques termes de base utilisés dans la science et la technologie de l'adsorption…….5

Figure I.2 : Processus d'adsorption typique. Adapté avec permission……7

FigureI.3:Représentent différents états d'équilibre métastable……..…..9

Figure I.4 : Exemples de milieux poreux.....11

Figure I.5 : Représentation schématique de la structure des pores…….……12

Figure II.1 :Classes des isothermes d'après Gilles et Coll…… 17

Figure III.2.: Structure d'un neurone biologique.....25

Figure III.3. : Structure d'un neurone artificiel…….…26

Figure III.4.1. : représenté la fonction linéaire ……..…..…..27

Figure III.4.2 : Fonction d'activation sigmoïde logarithmique (logsig)……..28

Figure III.4.3. : Fonction d'activation tangente hyperbolique (tansig)…… …28

Figure III.4.4.: Fonction d'activation SPOCU.....29

FigureIII.5.1.: Un réseau neuronal multi-couches (feed-forward)…… ……30

Figure III.6.1. : Apprentissage supervisé……..30

Figure IV.1: Méthodologie de travail……..……36

Figure IV.3.2 : Interprétation des résultats.....*……42*

Figure IV.3.2 : Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} des trois adsorbats (Cd^{+2} Ni^{+2} Pb^{+2})..……..42

Figure IV.3.2.1 : Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} des trois adsorbats (Cd^{+2} Ni^{+2} Pb^{+2})…....42

Figure IV.3.2.2 : Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} des trois adsorbats (Hg^{+2} Zn^{+2}+ Pb^{+})..43

Figure IV.3.2.3 : Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} des trois adsorbats (Hg^{+2} Zn^{+2}+ Pb^{+})……43

Figure IV.3.2.4 : Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} des trois adsorbats (Hg^{+2} Zn^{+2}+ Pb^{+})…44

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique……...6
Tableau I.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) ……..……12

Chapitre IV

Tableau IV.1:Sources bibliographiques des données expérimentales……..……..37
Tableau IV.2 : Domaines des données expérimentales……38

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	Signification
AG	Algorithmes Génétiques
ANFIS	Système d'Inférence Adaptative Neuro-Flou
DA	Algorithme de libellule
EAM	L'écart absolu moyen
EQM	L'erreur quadratique moyenne
ERAM	L'écart relatif absolu moyen
FFNN	Réseau de neurones artificiels de type feed forward (Feed forward Neural Network)
GAC	Charbon actif granulé
Logsig	Fonction d'activation sigmoïde logarithmique
MAE	Extraction assistée par micro-onde (Microwave Assisted Extraction)
MLP	**Perceptron multicouche**
NaClO	Hypochlorite de sodium
Purelin	**Fonction d'activation linéaire**
Tansig	Fonction d'activation tangente hyperbolique
RAE	L'erreur absolue relative
RBF	Fonction de noyau de Base Radiale
REQM	La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne
RREQ	La racine relative de l'erreur quadratique
RNA	Réseau de Neurones Artificiels
SPOCU	Scaled Polynomial Constant Unit

LISTE DES ABREVIATIONS

Lecture	Désignation	Unité
$\mathbf{A_f}$	Facteur de précision	(-)
As	Surface spécifique	m^2/g
$\mathbf{B_f}$	Facteur de biais	(-)
b1(*s*)	Bias de neurone dans la couche cachée	(-)
b2(*l*)	Bias de neurone dans la couche de sortie	(-)
$\mathbf{C_0}$	Concentration initiale de l'adsorbat	mg/l
$\mathbf{C/C_0}$	Concentration réduite	(-) [1]
dp	Diamètre de particule de l'adsorbant	mm
Dp	Diamètre moyen des pores	nm
f	Fonction d'activation	(-)
H	Hauteur du lit	cm
Hz	Hauteur de la zone de transfert	cm
K	Fonction du noyau (Kernel)	(-)
K, S	Paramètres du neurone dans la couche d'entrée et cachée	(-)
M	Masse molaire	g/mol
Q	Débit volumique	ml/min
R	Coefficient de corrélation	(-)
$\mathbf{R^2}$	Coefficient de détermination	(-)
w	Poids	(-)
t	Temps	min

INTRODUCTION GENERALE

L'industrialisation est vitale pour le développement durable, la gestion des ressources en eau est essentielle pour protéger l'environnement. Cependant, l'augmentation de la population mondiale conduit à une croissance plus industrielle et à des eaux usées de mauvaise qualité contenant des polluants nocifs pour la santé humaine et l'environnement [1].

Les eaux usées générées dans les procédés industriels nécessitent l'utilisation de méthodes et procédés de prétraitement pour réduire et / ou éliminer tous les types de polluants, avant rejet de l'effluent dans la nature [2]. Les eaux usées traversent les usines de traitement pour en éliminer les polluants. La plupart des eaux usées contiennent de nombreuses substances qui pourraient être classées en polluants organiques et inorganiques [3].

La majorité des polluants organiques présents dans les effluents industriels sont difficiles à analyser et ne peuvent pas être traités par des méthodes conventionnelles [4].

Cela est dû à des débits volumiques illimités et des concentrations plus élevées, leur présence pourrait entraîner des dommages environnementaux importants et des risques pour la santé. Plusieurs études et recherches sont en cours sur l'élimination de ces polluants organiques environnementaux à l'aide de diverses méthodes physiques et chimiques. Ces méthodes comprennent la précipitation chimique, l'oxydation, l'échange d'ions, la coagulation / floculation, l'extraction par solvant, la séparation par membrane et l'adsorption [5].

L'adsorption dynamique et / ou à lit fixe est un processus le plus utilisé dans les applications environnementales des industries chimiques, en particulier pour la séparation et la purification des effluents, en raison de son rendement élevé, de son faible coût et de sa facilité d'utilisation [6].

L'apprentissage automatique est l'un des outils les plus intéressants qui s’est intégré dans la boîte à outils de la science des matériaux ces dernières années.

Les réseaux de neurones artificiels (RNA), le système d'inférence adaptatif neuro-floue (RNA) et récemment la machine à vecteurs de support (RNA) font partie des méthodes basées sur l’intelligence artificiel (AI). Ce sont de technique de calcul émergentes et prometteuses, dans le sens qu'ils sont des outils puissants capables de résoudre des problèmes non linéaires et, une fois sont bien optimisés ils peuvent effectuer des prédictions et des généralisations à grande vitesse [7].

RNA a été utilisé dans diverses applications dans le contrôle, la reconnaissance de formes, la robotique, la fabrication, la prévision, les systèmes d'alimentation, l'optimisation, le traitement du signal, les sciences sociales / psychologiques et la médecine. Ils peuvent également être utiles dans le système d’identification et mise en œuvre de mappages complexes [8].

La technique RNA qui est la combinaison du système d'interférence floue et de la puissance de calcul des réseaux de neurones artificiels est une approche puissante capable de cartographier

la relation entrée / sortie et l'efficacité de la modélisation dans des systèmes complexes et non linéaires. Cette approche est appliquée avec succès dans de nombreux domaines [9].

La machine à vecteurs de support est une nouvelle approche d'apprentissage basée sur le principe de minimisation des risques structurels (RNA) et elle peut traiter les problèmes de classification et de régression. Dans un autre terme, le RNA minimise l'erreur attendue d'une machine d'apprentissage et réduit ainsi le problème du surajustement. Bien que RNA ait été utilisé dans des applications pendant une période relativement courte, cette machine d'apprentissage s'est avérée être un algorithme de calcul robuste et compétent pour la classification et la régression dans de nombreuses disciplines. Récemment, l'application de RNA a attiré une attention croissante dans le domaine du génie hydrologique [10].

Ces méthodes offrent des avantages par rapport à la modélisation conventionnelle, notamment la capacité de gérer de grandes quantités de données bruyantes provenant de systèmes dynamiques et non linéaires, en particulier lorsque les relations physiques sous-jacentes sont difficiles à comprendre pleinement [11].

L'objectif principal de ce travail est la modélisation de l'adsorption dynamique en utilisant des méthodes computationnelles basées sur l'intelligence artificielle pour prédire la concentration réduite des polluants organiques. Ce travail est divisé en deux contributions principales :

- La première contribution comporte la modélisation de 15 systèmes d'adsorption dynamique en utilisant les RNA.
- La deuxième contribution décrit la modélisation et l'évaluation des performances par une technique d'intelligences artificielles (RNA) pour la prédiction de six systèmes (polluants organiques en présence de charbon).

Les points des données expérimentales ont été tirés de la littérature. Une étude comparative est effectuée afin de déduire le modèle le plus approprié qui décrit le phénomène d'adsorption statique.

Afin de bien présenter ce travail, la thèse est organisée en trois (04) chapitres :

- Le premier chapitre : comprend des notions de base sur le phénomène d'adsorption statique.
- Le deuxième chapitre : s'attache à décrire l'isotherme d'adsorption. Les méthodes décrites dans ce chapitre sont les réseaux de neurones artificiels, machine à vecteurs de support et système d'inférence adaptatif neuro-floue.
- Le troisième chapitre : les réseaux de neurones artificiels (RNA) multi-systèmes (polluants métalliques en présence de charbon actif). Ainsi qu'une description détaillée des résultats obtenus, performance des différents modèles développés, l'étude de sensibilité des paramètres d'entrée et l'une étude comparative entre les modèles proposés. Enfin une interface graphique

d'utilisateur du meilleur modèle en termes de prédiction est élaborée afin de porter plus de souplesse à l'utilisation.

- Le quatrième chapitre s'intéresse à Modélisation de l'adsorption multi-composants par le réseau de neurones artificiels (RNA).

Enfin, la thèse se termine par une conclusion générale en résumant l'essentiel de notre travail avec des perspectives qui peuvent être envisagées dans la future.

Chapitre I :

Généralité sur l'adsorption

I.1.Introduction

Les eaux usées industrielles regroupent toutes les eaux qui sont en principe rejetées par l'usine dans le milieu extérieur, après avoir contribué à la fabrication, au nettoyage, au transport, au refroidissement. Au nombre de polluants couramment décelés dans ces rejets, se trouvent des hormones et dérivés hormonaux, des composés phénoliques, des antibiotiques, des organochlorés, des produits cosmétiques etc., lesquels composés sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine [12]–[14].

Les techniques de traitement physico-chimiques sont largement employées pour le traitement des eaux usées industrielles. Il s'agit entre autre de l'ajustement du pH, de la coagulation/floculation, et des techniques de filtration sur membranes, la technique de l'adsorption sur charbon actif a aussi été utilisé pour le traitement d'eaux usées industrielles [15].

Le phénomène d'adsorption a été découvert en 1777 par Fontana qui a mis en évidence la capacité des charbons à stocker de grandes quantités de gaz [16]. Le terme "adsorption" ne fut introduit pour la première fois qu'en 1881 par Kayser afin de rendre compte de la fixation des molécules d'un gaz à la surface d'un solide [17]. Ce terme permet également de différencier ce phénomène de celui de l'"absorption" au cours duquel les molécules pénètrent dans la masse du solide.

I.2. Description de l'adsorption

I.2.1. Définition

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété de fixation de certaines molécules d'un gaz à la surface d'un solide sous l'effet de forces d'interactions entre les molécules du gaz et les atomes du solide. Le matériau, siège de l'adsorption, est appelé adsorbant, tandis que le gaz piégé à la surface est appelé adsorbat. L'adsorption met en jeux deux types d'interactions qui sont les interactions adsorbant/adsorbat (solide/molécules adsorbées) et adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). Selon la nature et l'intensité des forces d'interactions mises en jeu au cours du processus, l'adsorption peut être soit physique, en généra l'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles [18], [19].

Les processus d'adsorption ont leur propre langue vernaculaire. Par conséquent, une bonne compréhension des termes techniques utilisés dans la technologie d'adsorption peut empêcher

l'introduction de plusieurs ambiguïtés et divergences inattendues. Certains termes d'adsorption de base sont résumés dans figure I.1 [20].

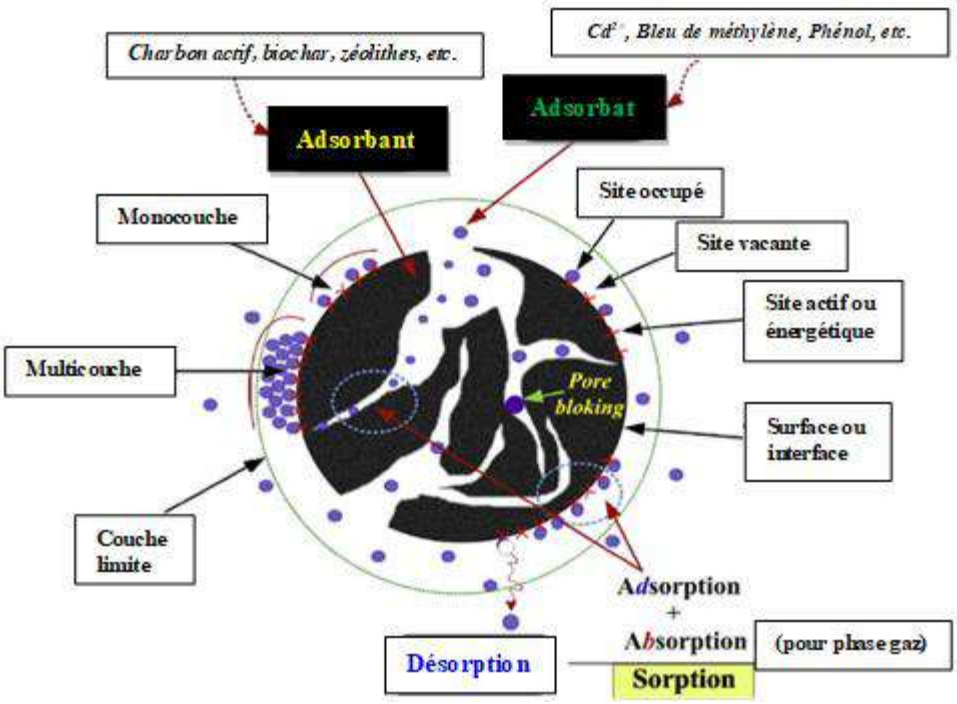


Figure I.1 : Quelques termes de base utilisés dans la science et la technologie de l'adsorption

I.2.2. Type d'adsorption

Selon la nature des interactions qui retiennent l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, l'adsorption peut être classée en deux types différents selon sa nature : l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

I.2.2.1. L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique ou physisorption est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physis orbe peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide [21].

- Les forces Van der Waals elles ont pour origine les attractions se manifestant entre les dipôles instantanés et induits lors du rapprochement des molécules se trouvant sur les sites d'adsorption du solide ;
- Les forces d'interactions électrostatiques ces forces résultent de la polarisation possible du matériau adsorbant via des interactions dipolaires ou quadripolaires avec l'adsorbable [22].

I.2.2.2. L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est caractérisée par un transfert de charge entre l'adsorbat et la surface. Dans ce processus l'adsorbat et l'adsorbant forment généralement des liaisons covalentes ou ioniques de courtes portées modifiant leurs structures électroniques [23].

- L'énergie impliquée dans la chimisorption se compare aux énergies des réactions chimiques ;
- Les liaisons formées sont, à la manière des autres liaisons chimiques, fortement directionnelles ;
- Il en résulte l'adsorption sur des sites très spécifiques et une énergie d'interaction dépendante de la position et de l'orientation de l'adsorbat par rapport au substrat.

En général, la chimisorption donne lieu à la formation d'une monocouche, nécessite une énergie d'activation et est irréversible [24].

La différenciation entre les deux types d'adsorption est possible en utilisant plusieurs critères résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [25], [26].

Propriétés	**Adsorption physique**	**Adsorption chimique**
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	Conservée	Distribuée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, car est un processus non activé	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.2.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique d'adsorption permet l'étude de la vitesse de l'adsorption, de déterminer si elle est rapide ou bien lente. La cinétique d'adsorption est une courbe reliant le temps à la quantité d'adsorbat [27].

L'adsorption se produit essentiellement en étapes suivantes :

1- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers la phase localisée au voisinage de la surface de l'adsorbant ;

2- Migration extra-granulaire de la matière (transport du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains) ;

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

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

Un matériau (adsorbant) est représenté sur la figure I.2 avec les différents domaines dans lesquels les molécules organiques ou inorganiques peuvent être trouvées et qui sont capables de rentrer en interaction avec le solide [28].

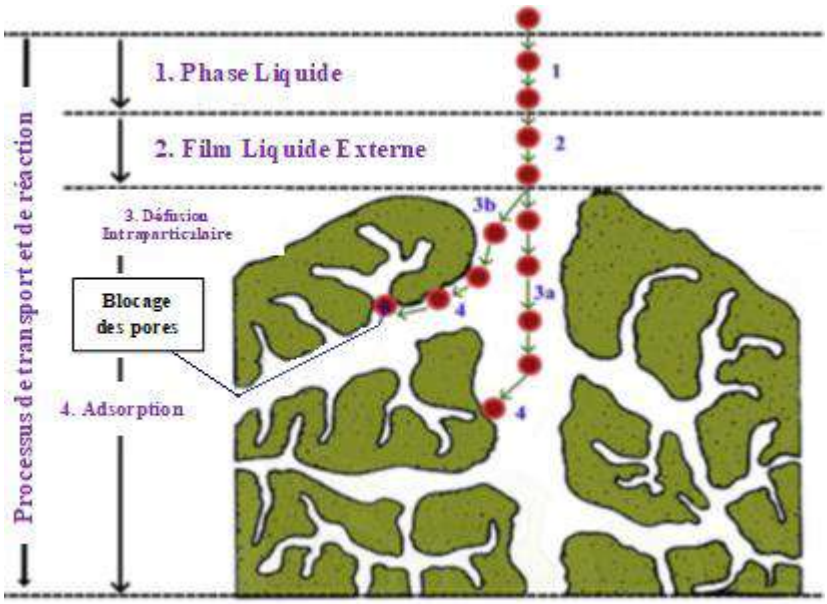


Figure I.2 : Processus d'adsorption typique [29].

I.2.4. Mécanismes d'adsorption

L'hétérogénéité et l'hystérésis d'adsorption sont deux caractéristiques largement reconnues des interactions chimie des mécanismes d'adsorption. Parmi ces mécanismes, on peut citer [29].

- L'adsorption par les interactions principalement hydrophobes ;

- L'adsorption par les liaisons π-π.
- L'adsorption par les interactions électrostatiques .
- L'adsorption par les liaisons hydrogène.

I.2.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Différents types de modèles sont utilisés pour simuler les cinétiques d'adsorption, on peut citer :

I.2.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle cinétique établi par Lagergreen [30] du pseudo-premier-ordre est exprimé comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q) \quad \text{I.1}$$

L'intégration de l'équation (I.1) pour les conditions aux limites $q = 0$à $t = 0$ et $q = q$à $t = t$donne :

$$\ln \frac{q_e - q}{q_e} = K_1 t \quad \text{I.2}$$

Où : K_1 : Constante de vitesse d'adsorption (1/min) ;

q : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ;

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

t : Temps (min).

En traçant ln $(\frac{q_e - q}{q_e})$ en fonction du temps *t*, on peut déterminer la constante de vitesse d'adsorption K_1.

I.2.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

La cinétique de sorption peut être analysée par l'expression de Blanchard [31] (de pseudo-second ordre) linéarité est exprimé comme suit :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{I.3}$$

Où : K_2 : Constante de vitesse de pseudo second ordre (g /mg min).

La constante de vitesse de pseudo-second ordre est utilisée pour calculer la vitesse initiale de sorption h (mg/g min) en utilisant l'équation suivante :

$$h = K_2 q_e^2 \quad \text{I.4}$$

I.2.5.3. Modèle de diffusion intra-articulaire

Conformément de L'équation de Weber et Morris [32] permet la détermination le modèle cinétique de diffusion intra-articulaire est souvent présenté simplement par l'équation suivante :

$$q = K_d t^{1/2} \quad \text{I.5}$$

Où : K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores (mg/g $min^{1/2}$) ;

Si $q = f(t^{1/2})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d.

I.3. Adsorption à l'équilibre

L'inégalité indique que les constantes d'adsorption "d'équilibre" mesurées expérimentalement pour un système d'adsorption donné diminuent à mesure que les états d'adsorption à l'équilibre métastable réels s'écartent de l'état d'équilibre idéal. Les isothermes, exprimées en termes de (***d***□□ peuvent donc être fondamentalement influencés par la cinétique du processus d'adsorption (figure I.3) [33].

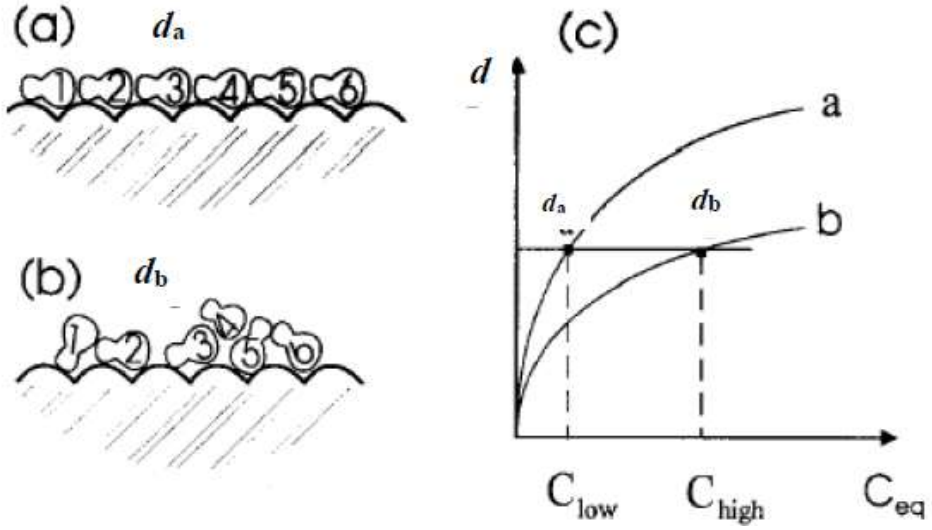


Figure I.3 : Représentent différents états d'équilibre métastable [33].

(***d***$_a$) et (***d***$_b$) représentent la même valeur de densité d'adsorption, mais des valeurs de potentiel chimique différentes, et correspondent donc à des C_{eq} différents en solution.

La densité d'adsorption (***d***) ne représente pas un état défini de l'adsorbat sur la surface solide. Lorsque les constantes d'équilibre d'adsorption sont exprimées en termes de (***d***), elles diminuent fondamentalement lorsque l'état d'adsorption réel s'écarte de l'état d'équilibre idéal ou lorsque la réversibilité d'adsorption diminue, la concentration des particules peut influencer fondamentalement les isothermes d'adsorption [33].

I.4. Réversibilité de l'adsorption : désorption à l'équilibre

Le phénomène de désorption dépend de la nature des forces s'exerçant entre la surface de la phase solide et le soluté. Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des absorbent et les parties solides en suspension et se remette ensuite en solution dans la phase liquide [34]. La désorption peut être décrite avec les équations employées pour l'adsorption mais l'ajustement aux concentrations extrêmes des isothermes n'est pas toujours satisfaisant. Il existe des modèles mathématiques de description des isothermes de désorption

par exemple celui de qui résultent de l'addition d'une fonction linéaire et d'une autre exponentielle [35]:

$$q = K_1 C_e + q_n(1 - e^{-K_2 C_e}) \quad \text{I.6}$$

Où : K_1 et K_2 : Sont deux constantes (coefficients de désorption) ;

q : Quantité d'adsorbée par gramme ;

C_e: Concentration en solution à l'équilibre ($M.L^{-3}$).

I.5. Facteurs influençant sur l'équilibre d'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, on peut citer :

I.5.1. Facteurs liés à l'adsorbant

I.5.1.1. La structure de l'adsorbant

Il joue un rôle essentiel dans la fixation du substrat par granulométrie, car plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Cela augmentera alors sa capacité de rétention. De plus, lorsque le support est poreux, la surface augmente [36].

Les caractéristiques de la molécule et la structure de l'adsorbant peuvent affecter directement :

- La nature de la liaison adsorbat-adsorbant, c'est-à-dire de l'énergie libre d'interaction ;
- La capacité d'échange cationique (CEC) : Il n'existe pas de règle générale qui lie la nature du cation à son pouvoir adsorbant mais il est à noter que l'adsorption dépend de l'électronégativité du cation compensateur.

I.5.1.2. La surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [28]. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) [38].

La surface spécifique (S_{BET} en $m^2.g^{-1}$) peut être calculée selon la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m.N.\sigma}{V_M.m} \quad \text{I.7}$$

Où : V_m: Volume à la monocouche (cm^3) ;

N : Nombre d'Avogadro ;

σ : Surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2) ;

V_M : Volume molaire du gaz adsorbé (22400 $cm^3.mol^{-1}$) ;

m : Masse de l'échantillon analysée (g).

I.5.1.3. La nature d'adsorbant

D'après la règle de Lundenius : moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée. D'après la règle de Traube : l'adsorption à partir des solutions aqueuses, croit lorsqu'on parcourt une série d'homologues [39]. Dans le cas de mélanges binaires ou multi-composée, la compétition de plusieurs espèces pour l'occupation par adsorption des sites actifs réduit les quantités adsorbées dans la solution donnée [40].

I.5.1.4. La distribution de la taille des pores

En fait, de nombreuses techniques ont été développées dans le passé pour mesurer la distribution de la taille des pores, pour que le phénomène de transport est très forte, alors que la distribution de taille des pores qui composent les pores est importante, (figure I.4) [41].

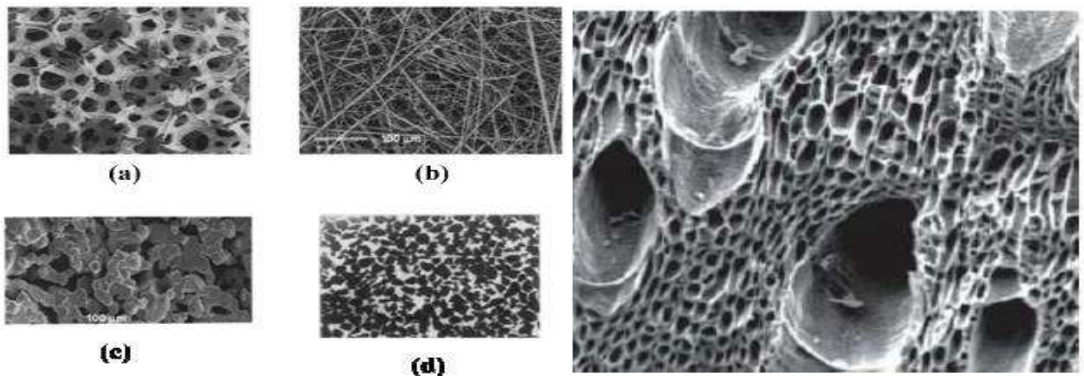


Figure I.4 : Exemples de milieux poreux °

Divers types de milieux poreux (**a**) : mousse métallique ; (**b**) : matériau fibreux ; (**c**) : matériau céramique ;

(**d**) : sable de Fontainebleau ; (**e**) : micrographie d'un morceau de charbon de bois.

I.5.1.5. La distribution de la taille des grains

Les propriétés des particules (telles que la distribution de taille, la forme, le potentiel de surface) et les propriétés de la suspension (densité, viscosité, concentration) affectent directement les paramètres de filtration (comme la vitesse) de chute de ces particules, la perméabilité du lit ou sa résistivité, etc. Ces paramètres de filtre doivent être mesurés indépendamment [42].

I.5.1.6. La porosité

L'adsorbant est un solide microporeux avec une grande surface par unité de masse, ce qui peut maximiser la capacité d'adsorption [43]–[44].

La classification des pores proposée par Dubinin (1979) (tableau I.2) et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (U.I.C.P.A.) est fondée sur leurs tailles. Trois catégories de pores ont été définies dans la figure I.5 :

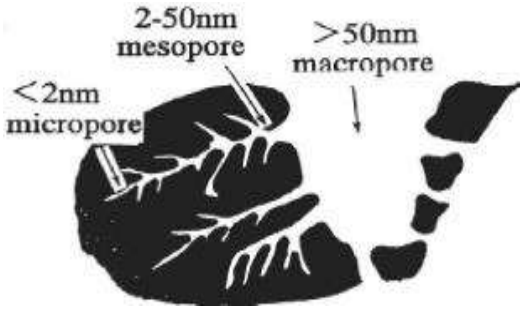


Figure I.5 : Représentation schématique de la structure des pores [45].

Tableau I.2 : Répartition des pores d'un adsorbant (Dubinin, 1979) [46].

Désignation	**Rayon moyen des pores (nm)**	**Volume poreux ($cm^3.g^{-1}$)**	**Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)**
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 - 2

On distingue plusieurs types de porosité :

- Porosité fermée : qui est la porosité des pores non accessibles à un adsorbat (pores fermés) ;
- Porosité libre : qui est la porosité des pores accessibles à un adsorbat (pores borgnes et ouverts) ;
- Porosité piégée : c'est une porosité libre ne permettant pas la récupération des fluides piégés ;
- Porosité utile : c'est la porosité qui permet la récupération de la phase piégée ;
- Porosité résiduelle : qui est la porosité due aux pores qui ne communiquant pas entre eux ou avec le milieu extérieur ;
- Porosité totale : c'est la somme de la porosité utile et de la porosité résiduelle.

I.5.2. Facteurs liés à l'adsorbat

I.5.2.1. La solubilité

Simulez l'interaction adsorbant/adsorbant par solubilité. Pour de nombreuses substances solides dissoutes dans un volume connu de solvant (comme l'eau), il existe une limite de solubilité à une température donnée, au-delà de laquelle la substance ne peut pas être dissoute.

Par conséquent, la solution atteindra la solubilité maximale et s'appelle une solution saturée. Ensuite, le système résultant se compose de deux phases en équilibre [47] :

- Une phase aqueuse contenant du soluté dissout (ions solvatés) ;
- Une phase solide (soluté non dissout formant un précipité).

I.5.2.2. La polarité

L'adsorption sera fortement affectée par la taille (surface, volume) du composé à capturer, de sorte que le soluté a une affinité plus élevée pour le solvant ou l'adsorbant plus polaire, mais la différence entre un dipôle faible et un dipôle fort varie selon l'orientation obtenu à partir de la courbe de polarisation. Pour les dipôles faibles, les multiples molécules formées obéissent à la loi de l'action de masse. Pour les dipôles forts, nous discutons principalement de la théorie de Debye [48].

I.5.2.3. La dimension moléculaire

La taille des molécules à adsorber joue un rôle important dans la capacité d'adsorption. Prenons un exemple : dans le cas des nanotubes de carbone, les acides et alcools à longues chaînes carbonées sont fixés sur le support et fixés verticalement respectivement par leurs groupements carboxyle et hydroxyle. Cela conduit à une fixation ferme du substrat [49].

I.5.3. Facteurs liés aux conditions opératoires

I.5.3.1. La température

L'adsorption est inversement proportionnelle à la température, ce qui signifie qu'une augmentation de la température favorisera la désorption. Le processus d'adsorption est exothermique [50]

Du point de vue thermodynamique, l'équation montre que la constante d'équilibre d'adsorption, K, dépend, à la fois, de la température et de la chaleur d'adsorption.

$$K = K_0 exp^{\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right)} \qquad \text{I.8}$$

Où : ΔH : L'enthalpie de réaction ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température.

I.5.3.2. Le pH de la solution

Le pH à un effet sur l'adsorption, généralement la capacité d'adsorption est élevée dans des milieux acides dont le pH est faible [51].

I.5.3.3. La concentration du polluant

L'augmentation de la concentration de polluants dans la solution affecte directement l'adsorption .

I.5.3.4. La vitesse de l'agitation

La vitesse de déplacement affecte le taux d'adsorption. Lorsque ce paramètre augmente, le taux d'adsorption augmente [52].

I.6. Différents types d'adsorbants

À l'échelle industrielle les adsorbants possèdent des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, et qui peuvent atteindre parfois quelques milliers de m^2/g. Les adsorbants les plus abondants industriellement sont : les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines et les argiles activées [53].

I.6.1. Les zéolithes

Les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. La structure primaire consiste en un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et d'AlO_4. Ces éléments s'assemblent par la mise en commun d'atomes d'oxygène pour former une structure secondaire qui peut être sous forme de cubes, d'octaèdres, etc. Les propriétés de tamis moléculaire sont également utilisées, par exemple pour la séparation des paraffines branchées et linéaires [54].

I.6.2. Les alumines activées

Les alumines activées (Al_2O_3 nH_2O) sont des corps extrêmement poreux amorphes et hydrophiles. Ils sont couramment employés pour le séchage des gaz et l'élimination de l'eau dans les liquides et la séparation des composés aromatiques. La surface des pores est entourée par des groupements Al-OH, dont l'adsorption est achevée par les liaisons hydrogènes [55].

I.6.3. Les argiles activées

Les argiles activées sont des alumino-silicates dont leur formule est similaire à celle des zéolithes, mais de structure cristalline dissemblable. Ces produits naturels ont un intérêt important notamment pour effectuer le séchage [56].

I.6.4. Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans l'industrie, il est obtenu par décomposition thermique de différents matériaux carbonés puis par une étape d'activation [57].

Il se caractérise par une surface presque non polaire, ce qui le rend préférentiellement adsorbant les composés organiques non polaires que les composés polaires (comme l'eau), et est utilisé pour purifier le gaz et adsorber les composants organiques. L'énergie de liaison

adsorbat/adsorbant du charbon actif est généralement inférieure à celle des autres adsorbants, ce qui réduit l'énergie requise pour l'étape de régénération [58].

Comparé à d'autres adsorbants, le charbon actif à une large distribution de la taille des pores, il a donc une sélectivité plus faible (la capacité de séparer deux composés). Cependant, cette large distribution peut adsorber de nombreuses substances chimiques, en particulier les composés organiques volatils (COV) [59].

I.7. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de connaître des données du phénomène d'adsorption, de comprendre les phénomènes qui se déroulent lors d'une adsorption en régime statique.

L'adsorption en mode statique a été abordé par la suite en présentant tous les notions de bases sur ce processus, les caractéristiques de la colonne d'adsorption pouvant être mesurées lors de l'expérimentation et en fin on est terminé par les différents modèles mathématiques qui décrivent et prédirent les courbes de percées de l'adsorption en lit fixe. La modélisation de l'adsorption utilisant une approche d'intelligence artificielle comme les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la simulation et la prédiction de performance des systèmes est devenue de plus en plus important lors de ces dernières années à cause de leurs robustesses et leurs capacités de traiter les relations complexes non linéaires. Cette méthode d'intelligence est abordée dans le chapitre 04.

Chapitre II :

Isothermes d'adsorption

II.1. Définition

Les allures d'isothermes montrent la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à l'équilibre d'adsorption pour une température constante. Tous les couples (adsorbat/adsorbant) se comportent de manière déférentes, une quantité connue de solide est introduite dans le volume de la solution à traiter, et après un temps de contact donné, la concentration résiduelle est mesurée dans la solution [60]. Nous pouvons utiliser l'équation ci-dessous pour calculer la capacité d'adsorption :

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

Où : C_0: Concentration initiale du soluté adsorbat en (mg/l) ;

C_e: Concentration d'acide à l'équilibre dans la solution en (mg/l) ;

m : Masse de l'adsorbant ;

Q_e: Quantité du métal adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g) ;

V : Volume de la solution (l).

II.2. Classifications des isothermes d'adsorption

Gilles et al. (1960) ont proposé les modèles d'adsorption, dont lesquels quatre types particuliers sont maintenant employés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [61]. Ces classes sont représentées sur la figure I.6.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [62].

- Existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté car le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté ;
- La quantité adsorbée est inversement proportionnelle au nombre de sites susceptibles de fixer les molécules de soluté à la surface du solide ;
- Les molécules peuvent être adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- Les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

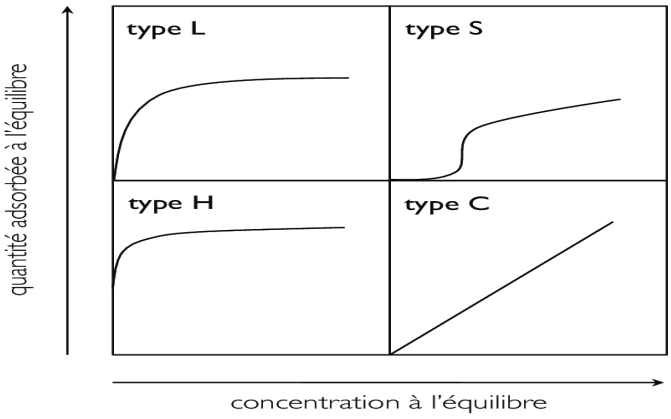


Figure II.2 : Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.

S : Sigmoïde ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : Partition Constante.

II.2.1.Classe L

Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

II.2.2. Classe S

La forme "S", dite "sigmoïdale", les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

II.2.3. Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

II.2.4. Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.

II.3. Différents modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, et de plusieurs modèles sont développés pour caractériser les processus impliqués. Parmi les modèles les plus connus, on peut citer :

II.3.1. Modèle d'isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption es composés organique en solution aqueuse [63].

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de "surface d'adsorption homogène" ;
- Chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- Chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La loi d'action de permettre d'obtenir la constante thermodynamique d'équilibre K_0 définie par l'équation (I.10).

$$K_0 = \frac{(A_{complexe})_{aq}}{(A_{siteslibres})_{aq}.(A_{soluté})_{aq}} \qquad \text{II.2}$$

Les activités ont été remplacées par des concentrations et K_0 parK_L, l'équation devient :

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \qquad \text{II.3}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L.C_e}{1+(K_L.C_e)} \quad \text{II.4}$$

Où : K_L: Constante d'équilibre de Langmuir exprimée en (l.mg^{-1}) ;

θ : Taux de recouvrement ;

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : Solide adsorbant présente une capacité d'adsorption limitée (mg/g) ;

C_e : Concentration résiduelle en solution à l'équilibre en mg. l^{-1}.

Les deux formes les plus utilisées pour ce modèle sont Langmuir I et Langmuir II

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{q_m}\right) + \left(\frac{1}{K_L.C_e.q_m}\right) : \text{Langmuir I} \quad \text{II.5}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L.q_m}\right) + \left(\frac{C_e}{q_m}\right) : \text{Langmuir II} \quad \text{II.6}$$

La viabilité d'une adsorption peut encore se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel R_L.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L.C_0} \quad \text{II.7}$$

Si $R_L > 1$: Conditions de l'adsorption sont défavorables ;

Si $R_L = 0$: Conditions de l'adsorption sont irréversible ;

Si $R_L = 1$: Adsorption linéaire ;

Si $0 < R_L < 1$: Conditions de l'adsorption sont favorables.

II.3.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

Pour les adsorbants à surfaces d'adsorption hétérogènes le modèle de Freundlich (1926) est utilisé, qui est une formule empirique largement utilisée pour l'expression pratique. L'équilibre d'adsorption, qui ne repose sur aucune théorie spécifique[64], :

$$q_e = K_F C_e^{1/nF} \quad \text{II.8}$$

Où : q_e : Quantité adsorbée par gramme du solide ;

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption ;

$K_F et \frac{1}{nF}$: Constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage à l'échelle logarithmique :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_F + \frac{1}{nF}\text{Ln}C_e \quad \text{II.9}$$

En traçant $\text{Ln}q_e$ en fonction de $\text{Ln}C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{nF}$ et d'ordonnée à l'origine $\text{Ln}K_F$. De ce modèle, il est généralement admis que pour [65] :

Si $2 < n < 10$: Soluté est fortement adsorbé ;

Si$1 < n < 2$: Adsorption est moyennement difficile ;

Si $n < 1$: Adsorption est faible.

II.3.3. Modèle d'isotherme de Temkin

L'hypothèse du modèle indique que dans le processus d'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption générée par l'interaction avec l'adsorbat diminue linéairement avec le taux de récupération θ [66]. C'est l'utilisation de la loi de Gibbs pour les adsorbants avec des surfaces énergétiquement homogène. Ce modèle est proposé par plusieurs chercheurs pour l'utiliser en phase liquide, en traçant q_e ou θ en fonction de $\mathrm{Ln}C_e$.

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{RT}{\Delta Q}\mathrm{Ln}(K_T + C_e) \qquad \text{II.10}$$

Où : R = 8,314 J. mol^{-1}.K^{-1} ;

T : Température absolue (en K) ;

Q : Variation d'énergie d'adsorption (en J.mol^{-1}) ;

K_T : Constante de Temkin (en l.mg^{-1}).

Le tracé de q_e en fonction de $\mathrm{Ln}C_e$, permet dedéterminer :

$$B_T = \frac{q_m RT}{\Delta Q} \qquad \text{II.11}$$

II.3.4. Modèle d'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

La théorie de Dubinin est utilisée dans le cas de l'adsorption sur certaines surfaces non poreuses [8]. En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé la relation suivante permettant de décrire l'équilibre d'adsorption par les solides microporeux :

$$\frac{q_e}{q_{mDR}} = exp\,(-\beta\varepsilon^2) \qquad \text{II.12}$$

Où : q_{mDR} : Capacité maximale d'adsorption dans les micropores ;

β : Constante liée à l'énergie d'adsorption par :

$$E = \frac{1}{(\beta)^{0,5}} \qquad \text{II.13}$$

ε : Potentiel de polanyi donné par la relation suivante :

$$\varepsilon = RT\left(\frac{\mathrm{C_s}}{\mathrm{C_e}}\right) \qquad \text{II.14}$$

$\mathrm{C_s}$: Solubilité du soluté.

L'équation de Dubinin-Radushkevich devient :

$$\mathrm{Ln}q_e = \mathrm{Ln}q_{mDR} - \left(\frac{RT}{E}\right)^2\left[\mathrm{Ln}\left(\frac{\mathrm{C_s}}{\mathrm{C_e}}\right)\right]^2 \qquad \text{II.15}$$

Si on trace le $\mathrm{Ln}q_e$ en fonction de $\left(\frac{\mathrm{C_s}}{\mathrm{C_e}}\right)^2$, ce la permet d'obtenir q_{mDR} et E.

Les constantes d'isotherme de Langmuir n'expriment pas les propriétés du processus d'adsorption physique ou chimique. Mais, l'énergie moyenne d'adsorption (E) calculée en utilisant l'isotherme de D-R donne les informations nécessaires au sujet de ces propriétés [67].

$E < 8$ KJ mol^{-1} : La physisorption domine le mécanisme de sorption ;

$8 < E < 16$□ KJ mol^{-1}□□□L'échange ionique est le facteur dominant ;

$E > 16$ KJ mol^{-1}: La sorption est dominée par diffusion intra particule.

II.3.4. Modèle d'isotherme de Brunauer, Emmet et Teller (BET)

En 1938, Brunauer, Emmet et Teller (BET) développèrent la théorie de Langmuir pour permettre son application dans le cas d'adsorption poly-moléculaire à la surface du solide. Ce modèle tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions molécule-molécule et molécule-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante. L'équation peut-être écrite sous cette forme , [68].

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_B\left(\frac{C_e}{C_0}\right)}{\left[\left(1-\frac{C_e}{C_0}\right)\left(1-\frac{C_e}{C_0}+K_B\frac{C_e}{C_0}\right)\right]} \qquad \text{II.16}$$

Où : q_e : Capacité de rétention à l'équilibre (mg/mg d'adsorbant) ;

q_m : Capacité de rétention mono-moléculaire (mg/mg d'adsorbant) ;

C_0 : Concentration initiale (mg/l) ;

K_B : Constante d'adsorption.

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$\frac{C_e}{q_e(C_0-C_e)} = \frac{1}{q_m K_B} + \frac{K-1}{q_m K_B}\left(\frac{C_e}{C_0}\right) \qquad \text{II.17}$$

L'isotherme B.E.T est sert à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par adsorption d'azote.

II.3.5 .Modèle d'isotherme de Toth

Ce modèle est conçu pour étudier l'adsorption de la phase gazeuse [69]. Le modèle fournit un intérêt car la surface de l'adsorbant n'est pas énergétiquement homogène. Le modèle est adaptif au modèle de Langmuir et au modèle empirique de Redlich–Petersonen phase liquide. La relation de ce modèle est donnée comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{[1+(K_L C_e)^n]^{1/n}} \qquad \text{II.18}$$

II.3.6. Modèle d'isotherme d'adsorption de Harkins-Jura :

L'isotherme d'adsorption du Harkin-Jura, peut être exprimée comme suit [70] :

$$q_e = \left(\frac{A}{B+LogC_e}\right)^{1/2} \qquad \text{II.19}$$

Où A et B représentent les paramètres d'isotherme. La linéarisation de ce modèle est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{q_e^2} = \frac{B}{A} - \frac{1}{A}\text{Log}C_e \qquad \text{II.20}$$

II.3.7. Modèle d'isotherme de Halsey

L'isotherme d'adsorption du Halsey est donnée par la relation suivante [71] :

$$q_e = exp\left(\frac{\text{Ln}K_H - \text{Ln}C_e}{n}\right) \qquad \text{II.21}$$

Où : K_H : Constante du Halsey ;

n : Exposant.

L'équation de linéarisation de ce modèle est donnée comme suit :

$$\text{Ln}q_e = \frac{1}{n}\text{Ln}K - \frac{1}{n}\text{Ln}C_e \qquad \text{II.22}$$

II.3.8. Modèle d'isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches. Il est décrit par la relation [72] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e . exp^{\frac{q_e}{q_m}} \qquad \text{II.23}$$

Où : K_E : Constante d'équilibre d'Elovich ;

q_m : Capacité maximale d'adsorption d'Elovich.

II.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de connaître des données du phénomène d'adsorption, de comprendre les phénomènes qui se déroulent lors d'une adsorption en régime statique.

L'adsorption en mode statique a été abordé par la suite en présentant tous les notions de bases sur ce processus, les différentes approches de l'adsorption sur colonne, les caractéristiques de L'adsorption en mode statique pouvant être mesurées lors de l'expérimentation et en fin on est terminé par les différents modèles mathématiques qui décrivent et prédirent les courbes de percées de l'adsorption en lit fixe. La modélisation de l'adsorption utilisant une approche d'intelligence artificielle comme les réseaux de neurones artificiels (RNA) pour la simulation et la prédiction de performance des systèmes est devenue de plus en plus important lors de ces dernières années à cause de leurs robustesses et leurs capacités de traiter les relations complexes non linéaires. Cette méthode d'intelligence est abordée dans le chapitre suivant.

Chapitre III :
Notions théoriques sur le réseau de neurone artificiel (RNA)

III.1. Historique sur les réseaux de neurones artificiels (RNA)

En 1890 W. James, célèbre psychologue américain introduit le concept de mémoire associative et propose ce qui deviendra une loi de fonctionnement pour l'apprentissage sur les réseaux de neurones connue plus tard sous le nom de loi de Hebb [73].

En 1943 J. Mc Culloch et W. Pitts laissent leurs noms à une modélisation du neurone biologique (un neurone au comportement binaire). Ceux sont les premiers à montrer que des réseaux de neurones formels simples peuvent réaliser des fonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes (tout au moins au niveau théorique) [74].

En 1949 D. Hebb, physiologiste américain explique le conditionnement chez l'animal par les propriétés des neurones eux-mêmes. Ainsi, un conditionnement de type pavlovien tel que, nourrir tous les jours à la même heure un chien, entraîne chez cet animal la sécrétion de salive à cette heure précise même en l'absence de nourriture. La loi de modification des propriétés des connexions entre neurones qu'il propose explique en partie ce type de résultats expérimentaux [75].

En 1958 F. Rosenblatt développe le modèle du Perceptron. Il construit le premier neuro-ordinateur basé sur ce modèle et l'applique au domaine de la reconnaissance de formes [76].

En 1960 B. Widrow, un automaticien, développe le modèle Adaline (Adaptative Linear Element). Dans sa structure, le modèle ressemble au Perceptron, cependant la loi d'apprentissage est différente [77].

En 1982 J. J. Hopfield est un physicien reconnu à qui l'on doit le renouveau d'intérêt pour les réseaux de neurones artificiels met en avant l'isomorphisme de son modèle avec le modèle d'singe (modèle des verres de spins). Cette idée va drainer un flot de physiciens vers les réseaux de neurones artificiels [78].

En 1985 La rétro-propagation de gradient apparaît nous avons la possibilité de réaliser une fonction non linéaire d'entrée/sortie sur un réseau en décomposant cette fonction en une suite d'étapes linéairement séparables [79].

En 1990 L'apprentissage par renforcement devient incontournable dans le domaine de l'apprentissage en robotique. Un compromis a été proposé, qui prône l'utilisation d'une fonction d'évaluation "générique" des performances, appelée fonction de renforcement, Cette fonction de renforcement permet une description qualitative (par opposition à quantitative) du comportement recherché [80]

En 1996 Diverses implantations (sur cartes auto-organisatrices notamment – Q-Kohon) du renforcement voient le jour, et des propositions sont faites pour faciliter l'écriture de la fonction de renforcement [81].

En 2006 Pour la première fois deux cartes auto-organisatrices travaillent en synergie, et permettent la synthèse instantanée de comportements en robotique [81].

En 2010 La Théorie neuronale de la Cognition (Tn C) explique comment ne hiérarchie de cartes auto-organisatrices est capable de réaliser toutes les fonctions cognitives : attention, mémoire, planification, intelligence, conscience, etc [82].

En 2013 Les réseaux de neurones "profonds" sont les successeurs des réseaux multicouches (ils vont jusqu'à 10 couches quand leurs prédécesseurs devaient s'arrêter à 2 ou 3 maxi). Les réseaux profonds obtiennent d'excellentes performances pour la classification d'images et de sons. Pour les images, ces performances sont supérieures à celles d'un humain. Pour le son, on estime aujourd'hui que la reconnaissance de la parole est un problème résolu – c'est pourquoi l'on trouve (enfin) des applications capable de comprendre ce que nous disons (exemple Siri d'Apple) [83].

En 2014 Le palimpseste learning est proposé. C'est l'aboutissement de l'évolution entamée par l'apprentissage par renforcement : il n'y a plus de fonction de renforcement ! Cet apprentissage est basé sur la loi de Hebb, mais ajoute la prise en compte du temps nécessaire à la modification d'efficacité synaptique. Le palimpseste Learning trouve “tout seul" les états d'équilibre (homéostasie). Il est particulièrement bien adapté à la commande automatique (boucle de régulation) [84].

En 2015 Les géants du logiciel (Google, FaceBook, IBM, etc.) ont recruté pratiquement tous les experts (universitaires) en réseaux de neurones profonds pour développer de nouvelles applications. Nous pouvons donc estimer que les RNA ont répondu à nos attentes et sont en passe de résoudre certains des challenges de l'IA.

Et depuis les réseaux neuronaux ont connu un grand essor vu les applications potentielles et la disponibilité de grand calculateur. En fait les réseaux de neurone sont utilisés dans de nombreux domaines à cause de leurs propriétés et en particulier, leur capacité d'apprentissage et de généralisation.

III.2. Neurones biologiques

Le cerveau est l’inspiration biologique des réseaux de neurones artificiels. Nous savons que le cerveau a une architecture complexe : il est composé de plusieurs milliards de neurones et de trillions de connexions entre eux [85].

Bien que les neurones ne soient pas tous identiques, leur forme et certaines caractéristiques permettent de les répartir en quelques grandes classes. En effet, il est aussi important de savoir, que les neurones n'ont pas tous un comportement similaire en fonction de leur position dans le cerveau.

Le schéma d'un neurone biologique est représenté dans la figure III.1 [86] :

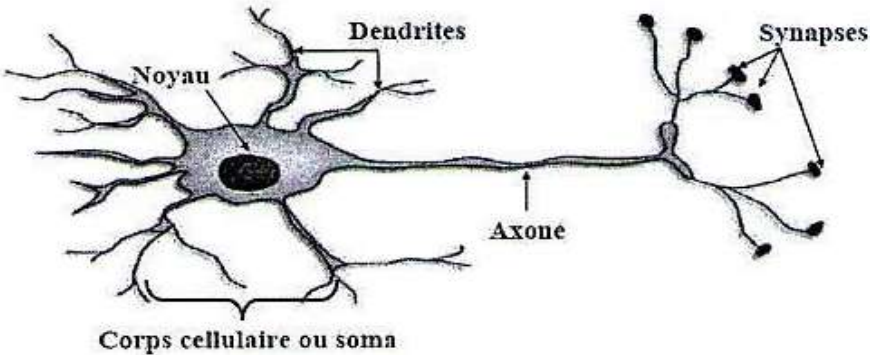


Figure III.1 : Structure d'un neurone biologique.

Le neurone est une cellule constituée principalement de quatre parties qui, au regard du transfert d'information, ont un rôle fonctionnel bien défini. Ce sont [87] :

- Corps cellulaire ou le soma : est le centre de traitement des informations et de commande du neurone, le corps cellulaire se ramifie pour former ce que l'on nomme les dendrites, les messages reçus à partir des dendrites sont interprétés et en fin la réponse est envoyée à travers l'axone.
- Axone : l'information traitée par le neurone chemine ensuite le long de l'axone (unique) pour être transmise aux autres neurones. La jonction entre deux neurones est appelée la synapse ;
- Les dendrites : recueillent, via les synapses, les signaux électrochimiques ou les potentiels d'action venant d'autres cellules ou de l'extérieur et les achemine vers le corps cellulaire ou le soma. Le soma, outre son rôle concernant le métabolisme de la cellule, collecte et concentre les informations et en fait une sommation dite "spatiotemporelle" ;
- Les synapses : se trouvent au point de contact entre neurones, elles convertissent les impulsions nerveuses en signaux chimiques c'est-à-dire en molécules de neurotransmetteur. En effet, l'arrivée d'un potentiel d'action à l'extrémité d'un axone entraîne le passage d'une quantité de neurotransmetteurs dans l'intervalle synaptique. Ils permettent alors un passage pondéré de l'influx nerveux.

-

III.3. Neurones artificiels ou formel

Un neurone formel ou artificiel, aussi fréquemment appelé neurone de Mc Culloch et Pitts, est la représentation mathématique simplifié d'un neurone biologique (figure III.2). Selon, Dreyfus (2005)" [88]

un neurone est une fonction algébrique non linéaire, paramétrée, à valeur bornée". Il possède des entrées qui peuvent être les sorties d'autres neurones, ou des entrées de signaux extérieurs, et une sortie. La valeur de la sortie résulte du calcul de la somme des entrées, pondérées par des coefficients (dits poids synaptiques) et du calcul d'une fonction non linéaire bornée de cette somme pondérée. Cette fonction (dite fonction d'activation) est le plus souvent une fonction sigmoïde, mais peut également être une gaussienne.

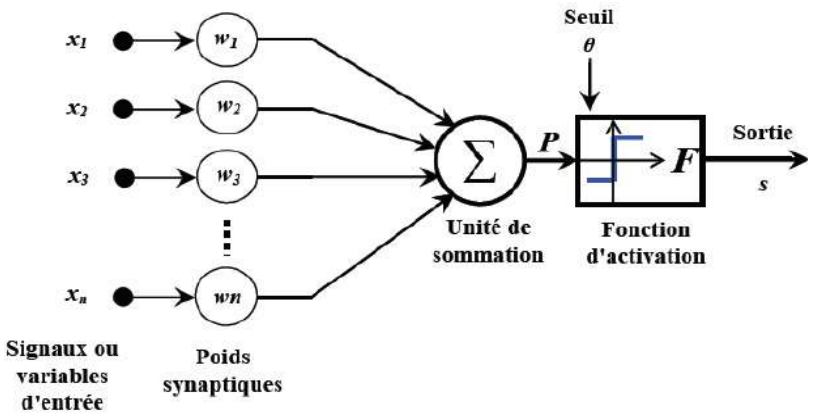


Figure III.2 : Structure d'un neurone artificiel.

Le neurone formel ou artificiel est considéré comme étant la pierre angulaire de la structure des RNA et comprend cinq éléments importants.

- Les entrées : Les valeurs, considérées comme matrice d'entrée à "n" éléments du neurone sera définie par :

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_{ni} \end{pmatrix} \qquad \text{III.1}$$

- Les poids synaptiques : Les poids synaptiques (w_{1i}, w_{2i}…, w_{ni}) sont des valeurs reliant les neurones de deux couches différentes ou ceux de la même couche (selon le mode de connectivité), considérées comme matrice suivants :

$$w = \begin{pmatrix} w_{1i} \\ w_{2i} \\ \dots \\ x_{ni} \end{pmatrix} \qquad \text{III.2}$$

-

- La fonction de sommation (combinaison) :

$$a(x) = b + \sum_{i=0}^{n} w_i . x_i = w^T + b \qquad \text{III.3}$$

- La fonction d'activation :

$$h(x) = g\big(a(x)\big) = g(b + \sum_{i=0}^{n} w_i . x_i) \qquad \text{III.4}$$

- La sortie : Le résultat obtenu $h(x)$.

III.4. Fonctions d'activations

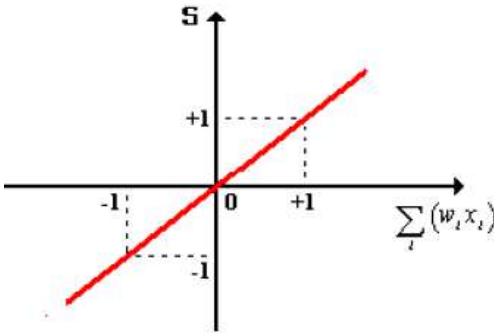
En général, l'état que peut prendre un neurone est binaire mais peut aussi bien prendre une valeur discrète ou bien continue. La fonction d'activation sert aussi à introduire une non-linéarité dans le fonctionnement du neurone. À la différence des neurones biologiques dont l'état est binaire, la plupart des fonctions de transfert sont continués, offrant une infinité de valeurs possibles comprises dans l'intervalle [0, +1] ou [-1, +1] [89].

Nous identifions quelques types des fonctions de transfert les plus utilisés :

III.4.1. Fonction d'activation linéaire (purelin)

Figure III.3 représenté la fonction linéaire. L'équation qui définit l'état du neurone est :

$$f(x) = x \qquad \text{III.5}$$



III.4.2. Fonction d'activation sigmoïde logarithmique (logsig)

La fonction sigmoïde est l'équivalent continu de la fonction linéaire bornée, ce type de fonction est généralement employé dans le réseau de neurones multicouches (figure III.4). L'équation qui définit l'état du neurone est :

$$f(x) = \frac{1}{1+e^{-x}} \qquad \text{III.6}$$

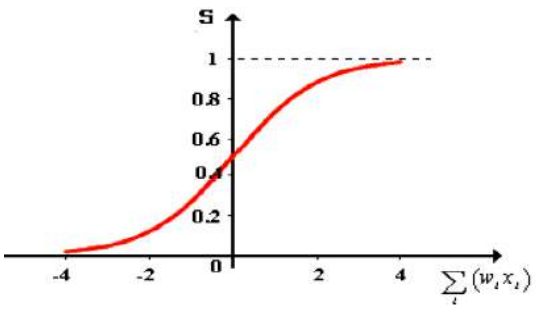


Figure III.4 : Fonction d'activation sigmoïde logarithmique (logsig).

III.4.3. Fonction d'activation tangente hyperbolique (tansig)

C'est une autre fonction sigmoïde très répandue (figure III.5). L'équation qui définit l'état du neurone est :

$$f(x) = \frac{e^{+x} - e^{-x}}{e^{+x} + e^{-x}} \qquad \text{III.7}$$

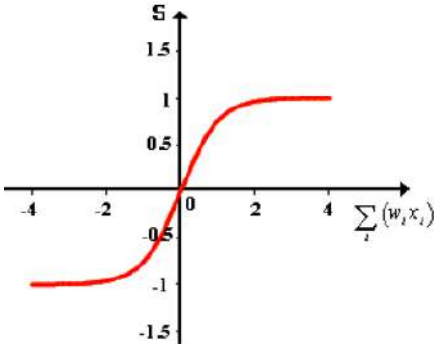


Figure III.5 : Fonction d'activation tangente hyperbolique (tansig).

III.4.4. Fonction d'activation SPOCU

Récemment une nouvelle fonction de transfert nommée SPOCU "Scaled Polynomial Constant Unit" a été développée par Jozef et al., [90]. La performance de cette fonction a été testée sur deux bases de données expérimentales et les résultats montrent que la fonction SPOCU donne de meilleurs résultats par rapport autres fonctions classiques utilisés. Cette fonction peut être exprimée sous la forme suivante :

$$s(x) = \alpha . h\left(\frac{x}{\gamma} + \beta\right) - \alpha . h(\beta) \qquad \text{(III.8)}$$

Où : $\beta \in (0,1), \alpha, \gamma > 0$ et

$$h(x) = \begin{cases} r(c), & x \geq c \\ r(x), & x \in (0,c) \\ 0, & x < 0 \end{cases} \qquad \text{(III.9)}$$

Avec : $r(x) = x^3(x^5 + 2x^4 + 2)$et $1 \leq c < \infty$ (III.10)

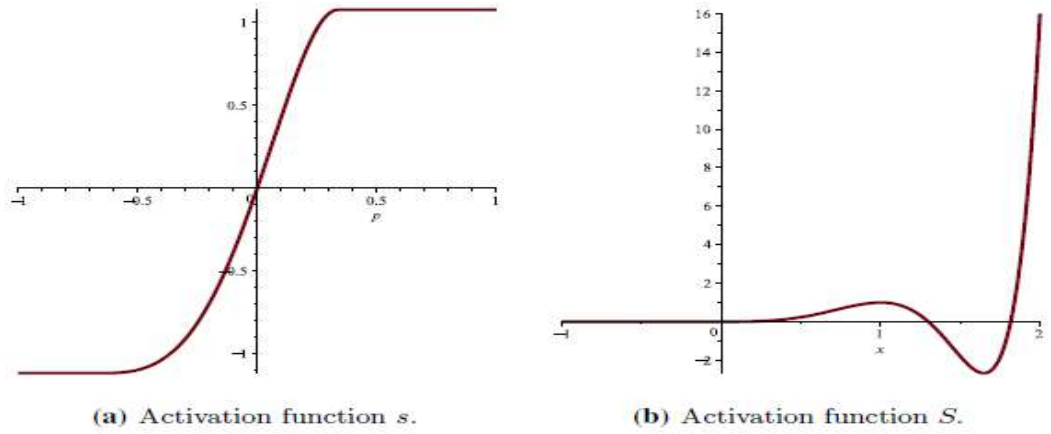
On note deux cas :

1- $c \to \infty$; $r(c) \to \infty$, la fonction s est continu $s(0) = 0$ avec la dérivée donnée comme suit : $s'(x) = \frac{\alpha}{\gamma} h'\left(\frac{x}{\gamma} + \beta\right)$.

2- $c = 1$ On a $h'(1^+) = h'(1^-) = 0$ et$h'(0^+) = h'(0^-) = 0$ ce qui implique que s' est également continu. L'intervalle de variation de cette fonction est donné par :

$$H_s = \left[s(-\beta\gamma), s\big((1-\beta)\gamma\big)\right] = [-\alpha r(\beta), \alpha(1 - r(\beta))], r(\beta) \in [0,1] \qquad \text{(III.11)}$$

L'évolution de la fonction SPOCU est étudiée en fonction du variable x selon les deux cas représentés sur la figure III.6.



(a) Activation function s. (b) Activation function S.

Figure III.6 : Fonction d'activation SPOCU **(a)** : pour c=1, γ=1, α=2,1959 et β=0,6641, **(b)** : c=∞, γ=4,437, α=3,0937 et β=0,6653.

Les auteurs de cette fonction de cette fonction est liée sa performance avec la normalisation des données dans une fourchette bien déterminée $[-\beta\gamma, (1-\beta)\gamma]$, la fonction de normalisation est donnée comme suite :

$$x_n = \gamma \frac{x - x_{\max}}{x_{\max} - x_{\min}} - \beta\gamma \qquad \text{(III.12)}$$

III.5. L'architecture de RNA

Sur le plan architectural, un réseau de neurones peut être vu comme un ensemble d'unités élémentaires (les neurones) interconnectées de manière à former un système avec une ou plusieurs entrées et une ou plusieurs sorties, qui ont une topologie définie sous forme de couches.

III.5.1. Réseaux multi-couches (feed-forward)

Cette classe de réseaux feed-forward diffère de la précédente car elle a une ou plusieurs couches de neurones cachés (couches cachées) entre les couches d'entrée et de sortie (figure III.7). Chaque couche est constituée d'un nombre variable de neurones, les neurones de la dernière couche (dite "de sortie") étant les sorties du système global [91].

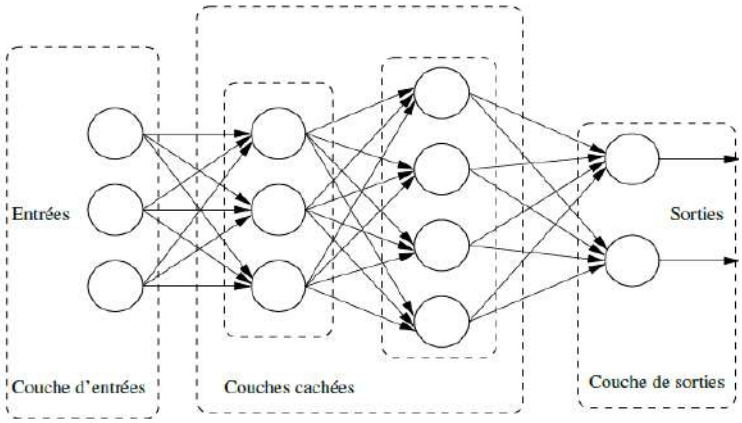


Figure III.7 : Un réseau neuronal multi-couches (feed-forward)

III.6. Apprentissage des réseaux de neurones

III.6.1. Apprentissage supervisé

Au cours de l'apprentissage, on présente une entrée et on compare la sortie obtenue à la sortie désirée fournie par l'expert. La différence entre la réponse désirée et la réponse du réseau est alors utilisée pour adapter les paramètres du réseau de façon à corriger son comportement (figure III.8) [92]. Ce processus est ainsi répété jusqu'à émulation de l'expert par le réseau de neurones artificiels.

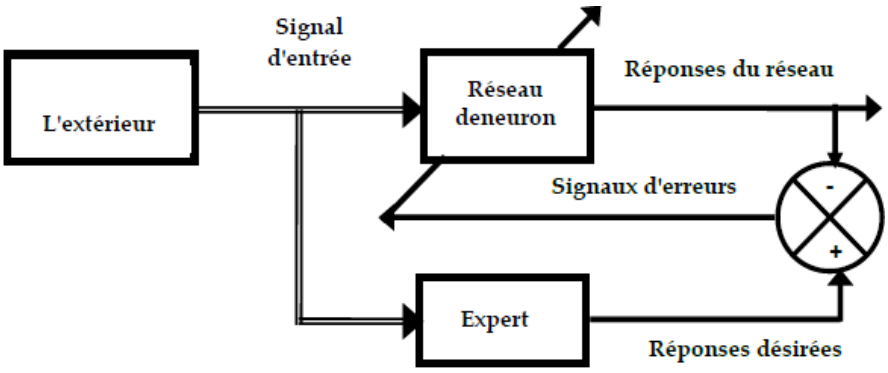


Figure III.8 : Apprentissage supervisé.

III.7. Algorithme d'apprentissage de retro-propagation (BP)

Généralement, l'apprentissage des réseaux multicouches est supervisé. Ils utilisent, pour modifier leurs poids, un algorithme de rétropropagation du gradient. L'algorithme de rétropropagation a été effectivement utilisé dans de nombreuses applications nécessitant une cartographie d'entrée-sortie non linéaire. Avec la possibilité d'approcher une fonction non-linéaire continue, le réseau de rétropropagation a cartographie extraordinaire (prévision) capacités [93].

L'algorithme est basé sur la plus grande pente (descente de gradient) techniques

accordés à chacune des couches du réseau par la règle de la chaîne [94].

La dérivée partielle de la fonction d'erreur par rapport aux poids est calculée en tant que :

$$\nabla E(k) = \frac{\partial E(k)}{\partial W(k-1)} \quad \text{III.13}$$

Avec :W : vecteur des poids, $E(k)$: Fonction d'erreur.

La fonction d'erreur est définie comme :

$$E(k) = \frac{1}{2}\left(y_i(k) - y_{des(i)}(k)\right)^2 \quad \text{III.14}$$

Où : $y_{des(i)}$: Sortie désirée du neurone $i$de la sortie et $e_m(k) = y_i(k) - y_{des(i)}(k)$.

La constante $\frac{1}{2}$ est choisie pour faciliter le calcul d'une dérivée de la fonction de coût qui est essentiel dans l'estimation des paramètres.

L'objectif est de minimiser la fonction d'erreur $E(k)$ en prenant le gradient d'erreur par rapport au vecteur des poids, W doit être adapté. Les pondérations sont mises à jour à l'aide :

$$w(k) = W(k-1) + \eta \frac{\partial E(k)}{\partial W(k-1)} \quad \text{III.15}$$

Avec : η : Taux d'apprentissage et :

$$\frac{\partial E(k)}{\partial W(k-1)} = -e_m(k)\frac{\partial y_{des(i)}(k)}{\partial W(k-1)} = -e_m(k)\frac{\partial O_0(k)}{\partial W(k-1)} \quad \text{III.16}$$

Il devient évident que le succès de la technique de rétropropagation dépend de trois facteurs : le taux d'apprentissage (η), la distance entre la production réelle et la production prévue, et la fonction d'activation. Le taux d'apprentissage détermine la vitesse du réseau se règle en réponse à des erreurs. Si le taux d'apprentissage est trop élevé, les poids ajustés oscillent entre des points avec des hauteurs similaires sur la surface d'erreur [95] et le réseau ne converge pas vers un minimum. Si le taux d'apprentissage est trop faible, l'entrainement est lent et le réseau est piégé dans un minimum local. Le taux d'apprentissage devrait se situer dans la gamme $0 \leq \eta \leq 1$.

L'algorithme de rétropropagation pourrait se résumer comme suit [96] :

- Un ensemble d'entrées et de sorties d'entraînement cible correspondant sont fournis sur le réseau ;
- Le réseau calcule les signaux d'erreur, et il est utilisé pour ajuster les poids ;
- Après avoir beaucoup en amont et en passes, l'erreur de réseau atteint un minimum sur les données d'apprentissage ;

- Le réseau est testé sur des données expérimentales, il n'a pas vu avant de mesurer la capacité de généralisation du réseau.

III.9. Procédure de développement d'un réseau de neurones

La procédure de développement d'un réseau de neurone qui répond à une modélisation statique peut se résumer aux points suivants :

- Sélection et séparation des variables d'entrées/sortie ;
- Collection de ces variables de l'expérience ou tirées à partir de la littérature ;
- Division de la base obtenue entre apprentissage/test et validation ;
- Normalisation des données ;
- Choix du type de réseau de neurones ;
- Choix du nombre de neurones dans la couche cachée et le nombre de couche cachée ;
- Choix de la fonction de transfert pour chaque couche ;
- Apprentissage/validation et test du modèle développé ;
- Mesurer la performance du model en utilisant des paramètres statistiques entre sa sortie et celle désirée ;
- Représentation des résultats en termes graphiques et tableaux.
-

III.9.1. Sélection et séparation des variables d'entrées/sortie

Il est indispensable que l'ensemble des variables d'entrée soit aussi réduit que possible ; en effet, à chaque entrée du modèle correspond un nombre de paramètres égal au nombre de neurones cachés. Il est donc nécessaire que la présentation :

- Des entrées soit aussi compacte que possible ;
- Des entrées contiennent tous les facteurs pertinents par rapport à la grandeur à modéliser.

III.9.2. Collection de ces variables de l'expérience ou tirées à partir de la littérature

Les donnes peuvent être tirées de l'expérience comme elles peuvent être tirées à partir de la littérature scientifique en exploitant les données publiées sous forme de courbes ou tableaux.

III9.3. Division de la base obtenue entre apprentissage/test et validation

Le processus de base de développer un modèle neuronal, il est nécessaire de disposer deux ou trois de bases de données : une base pour effectuer l'apprentissage, une base pour le teste et une autre pour la validation du réseau obtenu et déterminer ses performances. Il n'y a pas de règle précise pour déterminer le partage de manière quantitative des données. Il résulte souvent d'un compromis tenant compte du nombre de données dont on dispose, l'essentiel, est que la base de données consacrée à l'apprentissage doit être la plus importante [97].

III.9.4. Normalisation des données

Dans les réseaux neuronaux, il est indispensable de normaliser et de centrer toutes les variables d'entrée. En effet, si des entrées ont des grandeurs très différentes, celles qui sont petites n'ont pas d'influence sur l'apprentissage. Il existe plusieurs approches de normalisation des données dont le choix dépend de la nature des données et de la fonction à approximer.

III.9.5. Choix du type de réseau de neurones

Comme il s'agit d'une modélisation statique type boite noire pour approcher une fonction bornée et continue, la meilleure approche neuronale envisageable est celle des MLP à une seule couche cachée.

III.9.6. Choix du nombre de neurones dans la couche cachée et le nombre de couche cachée

Il n'existe pas de règle permettant de choix du nombre de couches, des nombres de neurones et de la fonction de transition. L'augmentation du nombre de couches et de neurones entraine plus le temps de calcul est longue. D'autre part, Curry et al, disent qu'il n'y a pas une méthode qui permette de déterminer le nombre adéquat de neurones cachés afin de réaliser les performances [98], Plumb et al, annoncent que la méthode la plus, connue pour optimiser les performances d'un RNA est de faire un balayage en varions le nombre de neurones dans la couche cachée et l'architecture ayant une meilleure capacité de généralisation est choisie [99].

III.9.7. Choix de la fonction de transfert pour chaque couche

La plupart du temps la fonction d'activation dans la couche cachée est non linéaire tandis que dans la couche de sortie est linaire pour une régression non linéaire. En conséquence, il n'existe pas de méthodes spécifiques qui permettant de prévoir à priori quelle sera la fonction qui donnera les meilleurs résultats.

III.9.8. Apprentissage/validation et test du modèle développé

- **Apprentissage :** le critère d'arrêt de l'apprentissage est souvent calculé à partir d'une fonction de coût, caractérisant l'écart entre les valeurs de sortie obtenues et les valeurs désirées. Ce qui permet un arrêt adéquat de l'apprentissage pour obtenir de bonnes performances de généralisation. L'obtention des paramètres architecturaux optimaux se fera par comparaison des performances obtenues pour différentes architectures de réseaux de neurones [98] ;
- **Validation :** elle est utilisée lors de l'apprentissage, une fois le réseau de neurones développé, des tests s'imposent afin de vérifier la qualité des prévisions du modèle neuronal. Une validation rigoureuse du modèle développé se traduit par une proportion

importante de prédictions exactes sur l'ensemble de la validation. Si les performances du réseau ne sont pas satisfaisantes, il faudra, soit modifier l'architecture du réseau, soit modifier la base d'apprentissage ;

- **Test :** concerne la vérification des performances d'un réseau de neurones hors échantillon et sa capacité de généralisation ;
- **Généralisation (interpolation/extrapolation) :** elle s'effectue avec des données hors intervalle est tout à fait nouvelles et différentes de la base de données de départ.

III.9.10. Mesurer la performance du model en utilisant des paramètres statistiques entre sa sortie et celle désirée

Les performances du réseau neuronal ont été mesurées par le coefficient de corrélation, le coefficient de détermination (R^2) et les différentes erreurs.

III.9.11. Représentation des résultats en termes graphiques et tableaux

Après l'obtention du modèle optimisé, la comparaison des résultats peut être réalisée soit en termes de courbes talques les courbes de régression, ou en termes de tableaux d'erreurs ou autres.

III.10. Conclusion

La programmation offre de nombreuses opportunités, le plus important étant, l'apprentissage par machine. Étant donné qu'avec suffisamment de données et un modèle d'apprentissage automatique précis, il est possible de prédire des entités délicates à estimer expérimentalement ou impossibles à réaliser. Ainsi, l'aspect le plus intéressant est l'apprentissage automatique, c'est ses applications possibles et déjà réelles.

Les algorithmes et systèmes d'apprentissage automatique ont connu d'importantes avancées ces dernières années grâce à la disponibilité de grands volumes de données et du calcul intensif, sans oublier les avancées intéressantes en optimisation, et c'est la raison pour laquelle, une modélisation basée sur des techniques d'apprentissage de la machine semblait prometteuse. Tout au long de ce chapitre, des techniques d'apprentissage de la machine et algorithmes qui ferons objet d'outils pour la modélisation dans ce travail sont décrites de manière explicite.

Chapitre IV :

Modélisation de l'adsorption multi-composants par le réseau de neurones artificiels (RNA)

IV.1. Introduction

Les méthodes de traitement des eaux sont nombreuses et variées. Mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le plus utilisé dans l'adsorption des matières organiques et des métaux dissouts dans l'eau ainsi que pour l'élimination des odeurs des eaux. Actuellement, beaucoup de travaux de recherche qui ont été publiés sur l'adsorption des métaux lourds par le charbon actif. Ces travaux montrent que celui-ci est très efficace. L'adsorption demeure l'une des techniques d'élimination des polluants organiques et métalliques la plus utilisée pour son efficacité, la facilité de sa mise en œuvre et son coût d'investissement accessible. Cette méthode nécessite le choix d'un adsorbant qui présente de bonnes caractéristiques (surface spécifique élevée, disponibilité, prix de revient bas et son impact sur l'environnement...). Pour bien comprendre et contrôler le phénomène d'adsorption multi-composants qui est considéré comme compétitive et complexe, plusieurs méthodes de modélisation ont été proposé tels que la méthode dite réseau de neurones artificiels (RNA) qui présente quelques avantages en comparaison avec d'autres techniques d'intelligence artificiel notamment elle nécessite une petite base de données, ne présente pas le problème de minimum local. L'objectif principal de ce chapitre est de tester la faisabilité de modélisation par la méthode le réseau de neurones artificiels à prédire la quantité adsorbée par l'adsorbant de chaque polluant (métaux lourds) en fonction de quelques paramètres indépendant caractérisant le phénomène.

Les performances des résultats optimisés ont été évaluées par rapport aux données expérimentales avec un coefficient de corrélation (R) et les erreurs est effectué entre les points de données expérimentaux et celles prédites.

IV.2. Modélisation par le réseau de neurones artificiels (RNA)

Les réseaux de neurones artificiels sont développés pour prédire les valeurs de la concentration à l'équilibre des ions dans l'adsorbant du phénomène d'adsorption statique de différents systèmes (adsorbat–adsorbant) et sous des conditions opératoires différentes.
La procédure de développement de RNA s'articule sur le développement d'un programme en utilisant le MATLAB (R2018a) comme un outil de conception.

IV.2.1. Méthodologie de travail

La méthodologie adoptée et les étapes suivies pour le développement du modèle neuronal sont données sous forme d'un organigramme et représentés dans la Figure IV.1.

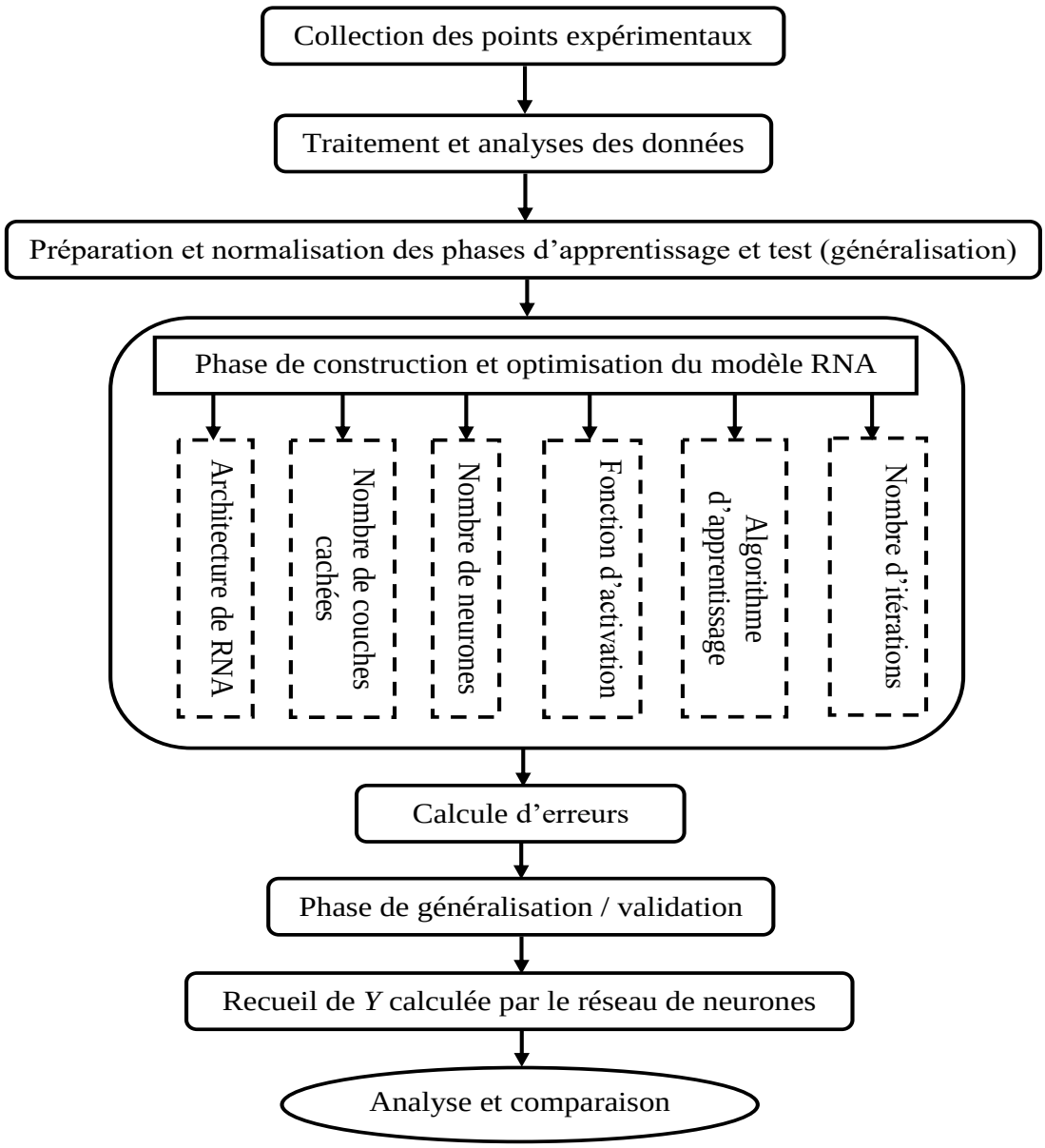


Figure IV.1. Méthodologie de travail

IV.2.2. Collection et préparation de la base des données

Notre objectif principal est de proposer un modèle basé sur un nombre réduit d'entrées facilement accessibles. Il convient aussi de signaler que lors d'une recherche bibliographique, l'efficacité d'élimination {removal efficience, R(%)} et la capacité d'adsorption {adsorption capacity, q_e(mg/g))} sont importants et significatifs pour décrire le processus d'adsorption, mais ces deux paramètres ne sont pas toujours disponible dans la littérature, raison pour laquelle, plusieurs méthodes ont été proposé tels que {modèles empiriques notamment Langmuir et Freundlich, méthodes d'intelligences artificiels et d'autres}. Dans cette étude la capacité d'adsorption est sectionnée comme paramètre de sortie en raison de sa disponibilité dans les articles choisis afin de construire notre base de sonnées. Cinq variables d'entrée sont retenues et choisies par rapport à deux critères

importants {leurs influences sur le phénomène physique et leurs communes disponibilités dans les articles choisis}, ces paramètres sont {le potentiel hydrogène (pH), température du mélange (°C), la surface spécifique de l'adsorbant (m^2/g), la masse moléculaire des ions métalliques (g/mol) et la concentration à l'équilibre des ions dans l'adsorbant}.

Les points de données expérimentales ont été recueillis en utilisant les données expérimentales disponibles dans la littérature [99]. Ils sont obtenus à l'aide du logiciel Digitizer 4.1.

Trois cent soixante cinque (365) points ont été exploités et arrangés sous forme d'une matrice relative à l'adsorption statique.

La base de données a été arrangée sous forme une matrice de dimension (365 ; 7), présentée comme suivant :

- (365 ; 6) pour la matrice d'entrée ;
- (365 ; 1) pour la matrice de sortie.

Tableau IV.1 Sources bibliographiques des données expérimentales

Références	Adsorbats	Adsorbants	Points
[1]	Zn^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	50
[2]	Pb^{+2}+Cu^{+2}+Cd^{+2}	Tourbe du Heilongjiang	30
		Tourbe danoise	30
[3]	Pb^{+2}+Hg^{+2}+Cd^{+2}	Charbon active	42
[4]	Cd^{+2}+Ni^{+2}+Co^{+2}	Les nanotubes	48
[5]	$Pb+^{2}$, Hg^{+2}+Zn^{+2}	Charbon active	108
[6]	Pb^{+2}+Cd^{+2}+Ni^{+2}	Cellulose	57
		Nombre total des points : 365	

Le tableau IV.1 montre les sources bibliographiques de chaque système dans la base de données respectivement.

IV.2.3. Sélection des paramètres d'entrés et de sorties du RNA

Les variables d'entrées et de sorties ont été sélectionnées en fonction des interactions et les propriétés des composés organiques, les caractéristiques des adsorbants et les conditions opératoires de l'adsorption statique

Comme le modèle RNA ne peut pas extrapoler, nous avons représenté dans le tableau 2 les domaines de variation de chaque paramètre sélectionné dans la base de données.

Tableau IV.2. Domaines des données expérimentales.

Analyses statistiques des paramètres		**Entrées**					**Sortie**
	M_w (g.mol^{-1})	As (m^2.g^{-1})	pH	T (°C)	C_0 (mg. l^{-1})	C_e (mg. g^{-1})	q_e (mg. g^{-1})
Maximum	207.2	960	8.46	105	399.879	869.24	203,627
Minimum	28.01	3.795	4.1	20	0.175	0,099734	0,416987

Pour la construction de notre modèle, la base de données globale est divisée en trois sous bases :

- Une sous base pour la phase d'apprentissage 80% ;
- Une sous base pour la phase de test 10% ;
- Une sous base pour la validation 10%.

Cette division a pour but d'éviter le sur-apprentissage.

La fiabilité et la précision des modèles, développés à partir des méthodes d'intelligence computationnelle, reposent sur diverses quantités statistiques calculées pour les ensembles d'apprentissage et de test :

- Le coefficient de corrélation (R);
- La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne (REQM);
- L'écart relatif absolu moyen (ERAM).

Les formules mathématiques de ces critères statistiques sont données comme suit [7–9] :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left(qe_i^{exp} - \overline{qe_i^{exp}}\right)\left(qe_i^{exp} - \overline{qe_i^{cal}}\right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left(qe_i^{exp} - \overline{qe_i^{exp}}\right)^2 \sum_{i=1}^{N}\left(qe_i^{exp} - \overline{qe_i^{cal}}\right)^2}} \quad \text{IV.1}$$

$$REQM = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(qe_i^{exp} - qe_i^{cal}\right)^2} \quad \text{IV.2}$$

$$ERAM = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left|\frac{qe_i^{exp} - qe_i^{cal}}{qe_i^{exp}}\right| \quad \text{IV.3}$$

La variable *N* est le nombre de données ; *i* est le nombre de variables (entrées); qe_i^{exp} et $\overline{qe_i^{cal}}$ sont les valeurs expérimentales et prédites, respectivement; $\overline{qe_i^{exp}}$ et qe_i^{cal} sont respectivement les valeurs moyennes pour les valeurs expérimentales et les valeurs prédites.

IV.3. Résultats de modélisation par RNA

Dans le but de modéliser l'adsorption statique multi-composante, un RNA a été utilisé en employant une base de données comportant 7 systèmes des métaux lourds sur différentes variantes d'adsorbants. La performance de ce modèle est mesurée statistiquement par le biais des coefficients de régression (R) et différentes erreurs.

La performance d'un modèle neuronale est directement liée à ses paramètres (tels que le nombre de neurones cachée qui varie dans notre étude entre 5-25 dans la couche cachée)

Le modèle optimal a été trouvé avec six neurones dans la couche d'entrée, 14 neurones dans la couche cachée et un neurone dans la couche de sortie. Pour éviter le sur-apprentissage ou le sous-apprentissage, chaque architecture a été répété plusieurs fois afin d'éviter la convergence vers un minimum local.

Le tableau III.1.4 présente les résultats de la meilleure topologie obtenue avec un coefficient de corrélation plus élevé proche à 1 et une erreur minimale REQM proche de 0.

Tableau IV.3: Paramètres et résultats de toutes topologies des modèles neuronaux par RNA selon les fonctions d'activations.

Paramètres étudiés	**R**	**REQM**	**ERAM**	**Paramètres sélectionnés**
Algorithme d'apprentissage : Levenberg-Marquardt back-propagation				
Fonction d'activation (Couche cachée / Couche de sortie)				
Sigmoïde logarithmique –Sigmoïde logarithmique	0,0706	0,841	14,0927	Sigmoïde logarithmique – Tangente hyperbolique
Sigmoïde logarithmique – Linéaire	0.994	0.036	0,268	
Sigmoïde logarithmique – Tangente hyperbolique	0,9976	0,023	0,157	
Tangente hyperbolique– Sigmoïde logarithmique	0,049	0,841	14.092	
Tangente hyperbolique– Linéaire	0,972	0,082	0,366	
Tangente hyperbolique– Tangente hyperbolique	0,972	0,035	0,063	
Linéaire – Linéaire	0,035	0,841	14,092	
Linéaire – Sigmoïde logarithmique	0,496	0,338	28,777	
Linéaire – Tangente hyperbolique	0,489	0,351	26,890	
Nombre de neurones	14			
5-25	**0,9976**	**0,023**	**0.157**	**14 Neurones**

Les paramétrés de la structure optimale du réseau de RNA son montrés dans le tableau Tableau IV.4

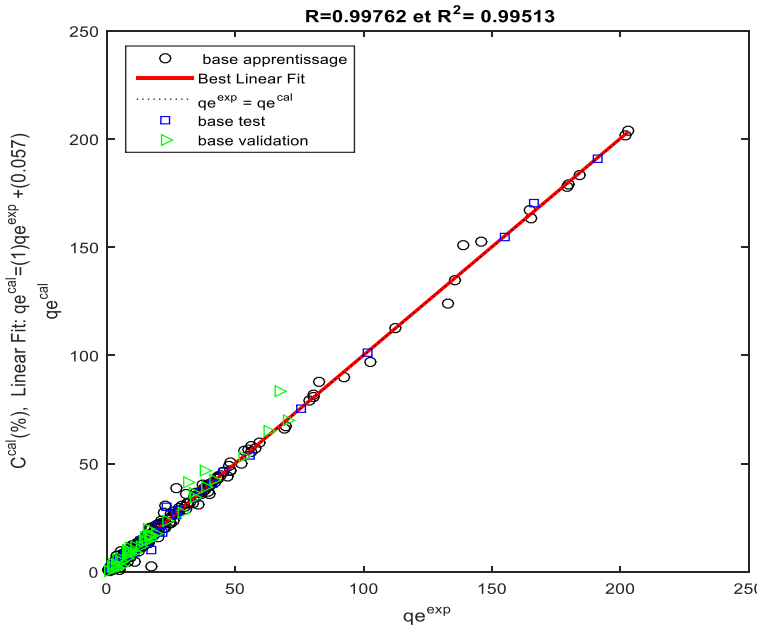
Tableau IV.4: Structure du réseau de neurone optimale.

Algorithme d'apprentissage	Couche d'entrée	Couche cachée		Couche de sortie	
	Nombre de neurone	Nombre de neurones	Fonction d'activation	Nombre de neurones	Fonction d'activation
Levenberg-Marquardt (LM) (bak-propagation)	6	14	Sigmoïde logarithmique (Logsig)	1	Tangente hyperbolique (Tansig)

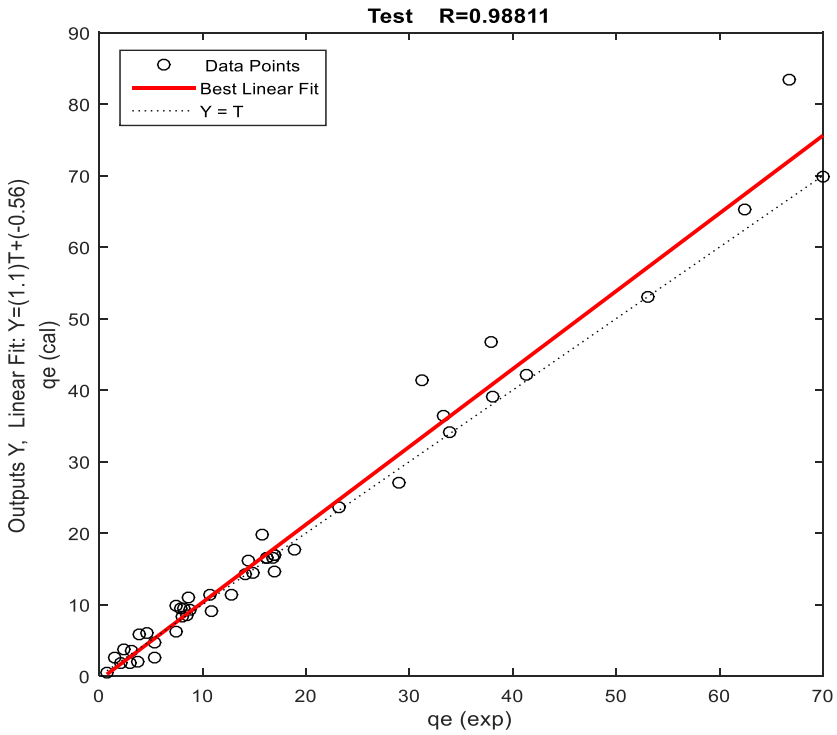
IV.3.1. Interprétation des résultats

Les paramétres de la structure optimale du réseau de RNA son montrés dans le tableau Tableau IV.4.

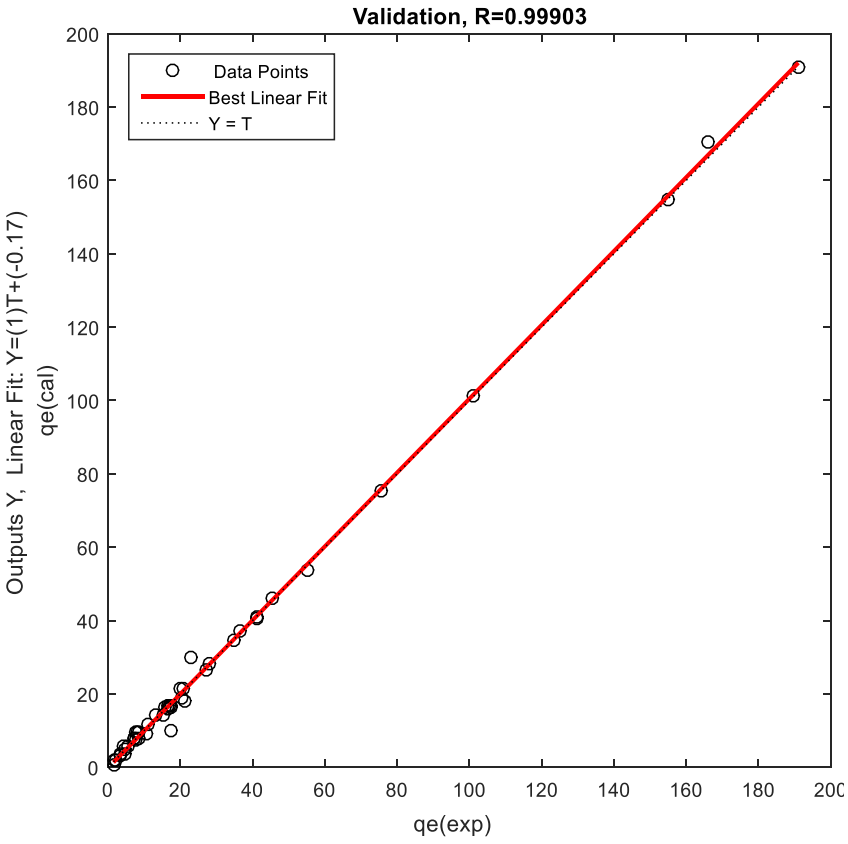
Les figures 1a-c montrent les diagrammes de dispersion de la capacité d'adsorption calculée en fonction de la capacité d'adsorption expérimentale. Ces diagrammes montrent clairement la concordance entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales à travers une dispersion serrée des points sur la première bissectrice. Cependant on peut remarquer l'existence d'un certain nombre de points éloignés qui peuvent être attribué à l'existence de points aberrants et la qualité de généralisation du modèle.



(a)



(b)



(c)

Figure IV.2. Diagramme de dispersion de la capacité d'adsorption calculée en fonction de la capacité calorifique expérimentale par le modèle RNA « RBF » : (a) Apprentissage, (b) Test, (c) Validation

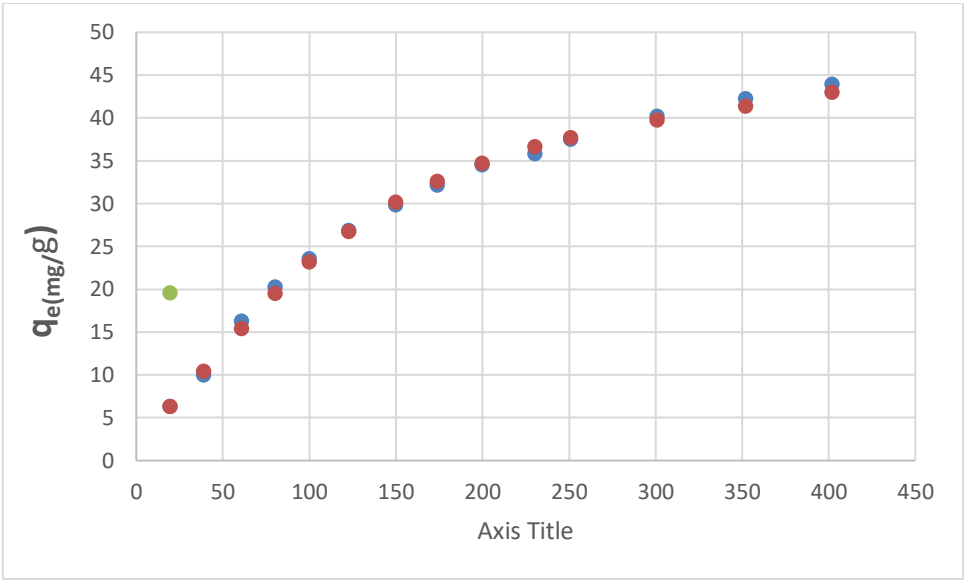
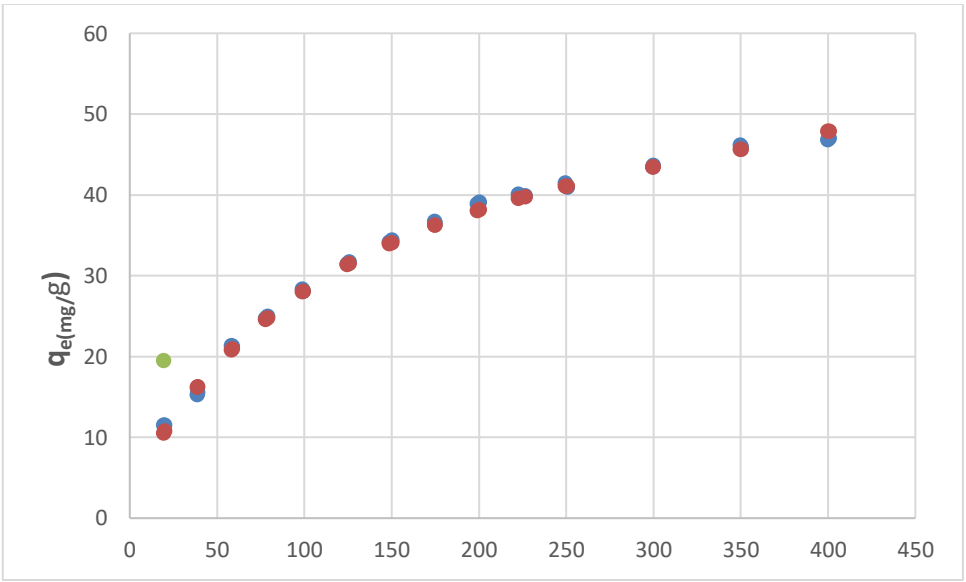
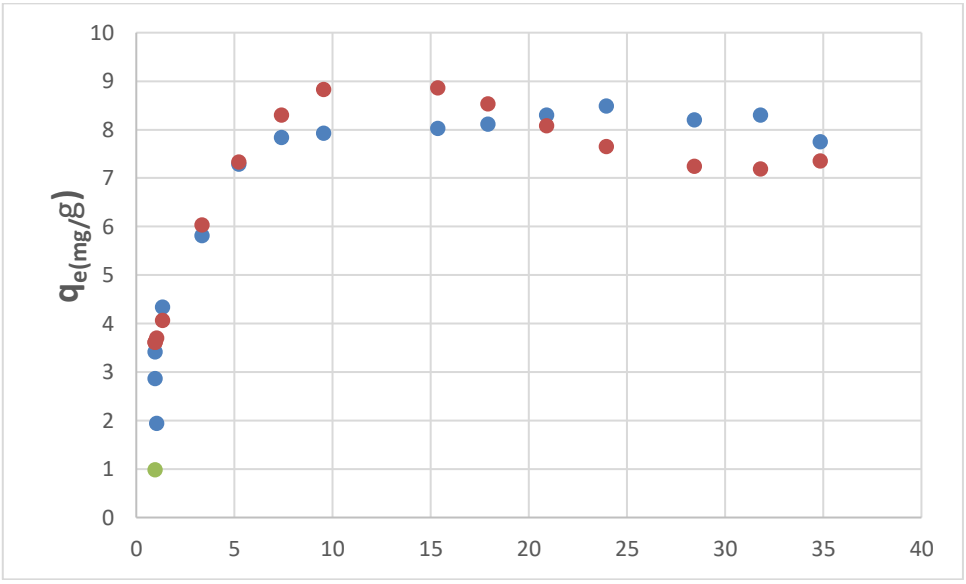


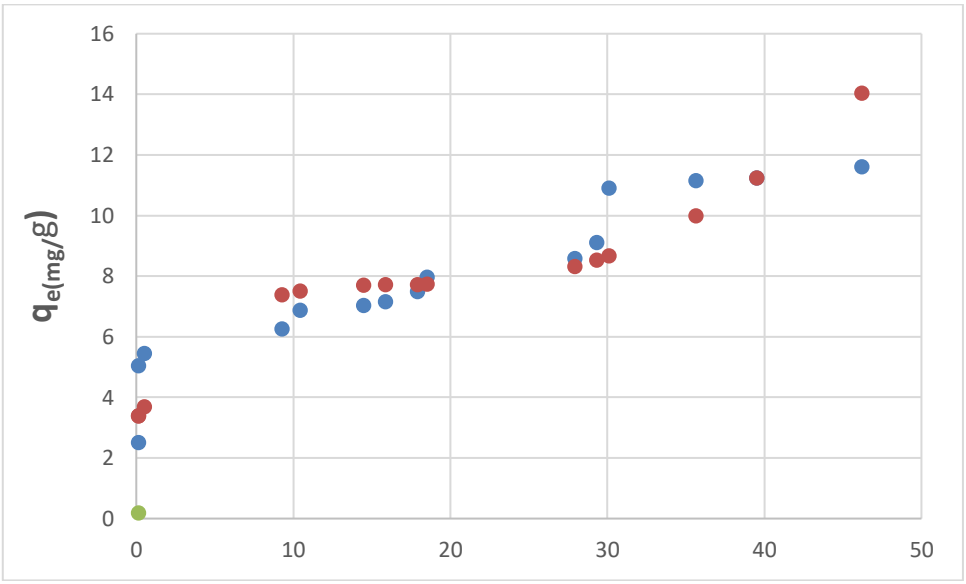
Figure IV.3. Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Cd^{+2}) à température **(25 °C)** en fonction de la concentration C_e.



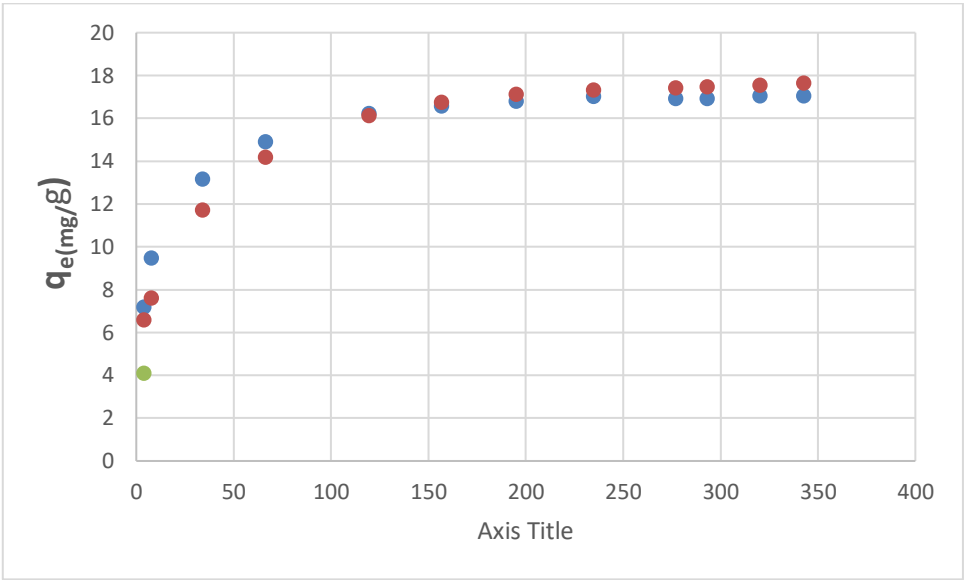
Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Ni^{+2}) à température **(30 °C)** en fonction de la concentration C_e.



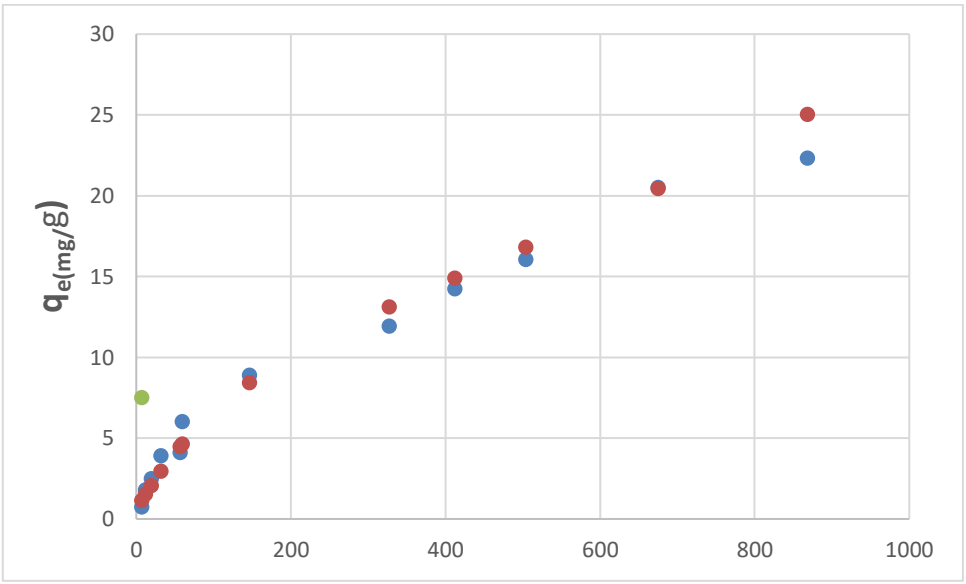
Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Pb^{+2}) à température **(37 °C)** en fonction de la concentration $C_{e.}$



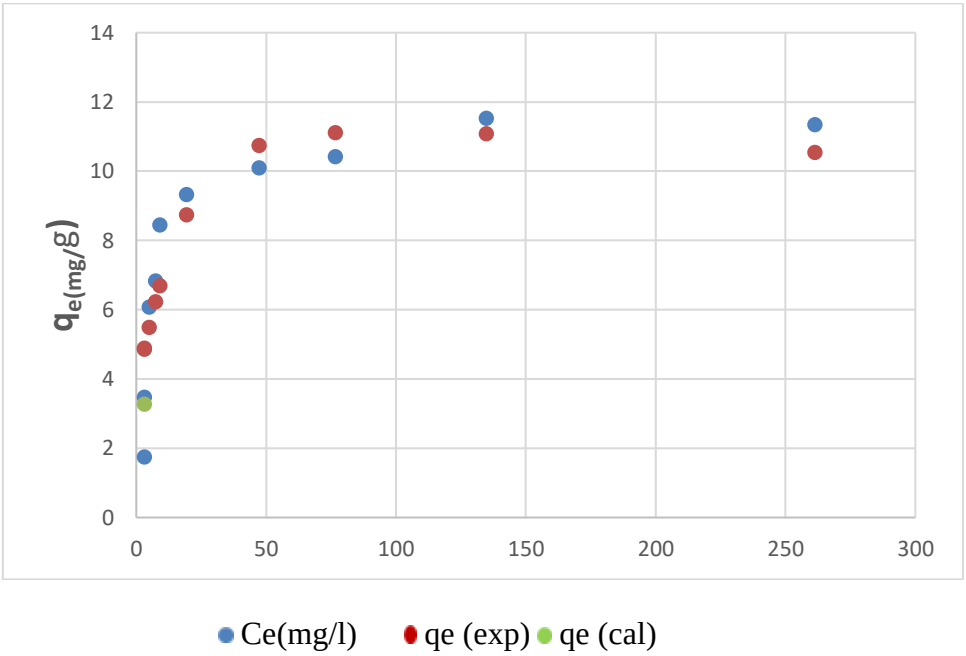
Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Hg^{+2}) à PH **(8.3)** en fonction de la concentration $C_{e.}$



Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Zn^{+2}) à PH **(5)** en fonction de la concentration C_e.



Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Co^{+2}) à PH **(4.5)** en fonction de la concentration C_e.



Comparaison entre q_e^{cal} par RNA et q_e^{exp} de un adsorbat (Cu^{+2}) à PH **(6.45)** en fonction de la concentration C_e.

IV.4. Conclusion

Cette contribution avait comme objectif de modéliser le processus d'adsorption en employant les techniques d'intelligences artificiels. Les résultats sont présentés comme suit : Un seul modèle de type support vecteur machine (RNA) a été développé en employant une base de données regroupant plusieurs systèmes d'adsorption de métaux lourds. Ce modèle a été développé pour calculer la capacité d'adsorption en employant quelques paramètres caractérisant les adsorbats et l'adsorbant comme matrice d'entrée. En se basant sur la théorie de la méthode de la modélisation nono-linéaire RNA, un programme Matlab a été fait pour entrainer et optimiser les paramètres de la méthode RNA tes que {nombre de support vecteur et les hyperparamètres}. La performance de ce modèle été validée sur des données réelles et en employant quelques critères statistiques tels que REQM {1.136, 0.694, 3.362}, EAM {0.547,0.478, 2.135} et R^2 {0.9963, 0.9963, 0.9963}, les résultats montrent que ce modèle est capable de prédire les trois quantités adsorbées avec de très grande précision. Les résultats sont encourageants et ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Plus d'une étude de sensibilité montrant l'intérêt de chaque entrée par rapport à la sortie, une interface graphique conviviale a été conçu pour faciliter le calcul des capacités d'adsorption sans connaitre le phénomène physique.

Conclusion Générale

Notre thèse a pour objectif de modéliser le phénomène d'adsorption statique d'adsorbants-adsorbats en tant que polluants métalliques en présence de charbon actif. Les données expérimentales sont extraites de courbes expérimentales récemment publiées dans des articles scientifiques et analysées de manière statistique à l'aide du logiciel Digitizer 4.1.

Deux contributions des multi-systèmes d'adsorbants métalliques en présence de charbon actif multi-caractéristiques dans différentes conditions opératoires ont été ont été étudiés. Le premier multi-système comprend de 15 systèmes.

Pour le premier multi-système : les résultats obtenus par le RNA présentent un coefficient de corrélation R=0,997 avec la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne REQM=0,029 ce qui signifie une meilleure estimation entre les points de données expérimentales et prédites par le RNA. Ces résultats montrent la capacité du RNA de prédire les concentrations réduites du phénomène d'adsorption statique des polluantes métalliques à l'aide charbon actif. Pour déterminer l'importance de chaque variable d'entrée, une analyse de sensibilité a été utilisée. Les résultats montrent que tous les paramètres d'entrée ont une importance relative significative sur la sortie et ne peuvent être négligés. Enfin, une interface utilisateur graphique conviviale a été conçue sur la base des paramètres RNA optimisés.

- **Pour le deuxième multi-système :** dans le but d'améliorer la modélisation la concentration réduite (C/C_0) des polluantes organiques à l'aide charbon actif du phénomène d'adsorption dynamique, le présent tribut consiste à utiliser les techniques d'apprentissage de la machine basées sur l'intelligence artificielle RNA pour développer des modèles corrélatifs et/ou prédictifs pour le calcul la concentration réduite (C/C_0) des polluantes métalliques dans l'eau. À cette fin, les variables indépendantes sélectionnées comme entrées pour la modélisation sont la masse molaire (M) de l'adsorbat, concentration initiale (C_0), le débit volumique (Q), la surface spécifique (As) de l'adsorbant et la hauteur du lit (H).

Les résultats de de ce modèle est été effectuée indique que la technique RNA est supérieure aux autres techniques de prédiction de l'adsorption statique DA a donné la plus petite valeur de la REQM=0,051 et une valeur plus élevée avec R=0,99.

Toujours dans la deuxième contribution, une étude sensible est menée pour calculer l'importance de chaque variable d'entrée et le diagnostic des données potentiellement suspectes et du domaine d'applicabilité. Et pour garder une trace des résultats prédits, un programme informatique a été conçu pour exécuter le programme optimisé pour ce modèle. Enfin, et afin une application réelle du modèle SVM-DA montre sa capacité à prédire la quantité adsorbée de l'hypochlorite de sodium sur GAC avec REQM=2,52 acceptable et R=0,981.

Ce travail nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

Le choix de la base de données est primordial lorsqu'il s'agit de comparer les modèles. Plus la base de données est large et complète plus les résultats de comparaison sont significatifs.

Les techniques computationnelles basées sur l'intelligence artificielle sont très fiables par rapport aux modèles de régressions linéaires multiples et par rapport aux modèles classiques, vu qu'ils peuvent modéliser plusieurs systèmes à la fois sous plusieurs conditions opératoires, qui peuvent être utilisés pour prédire l'adsorption statique pour d'autres systèmes complexes comme les métaux lourds, les colorants, les composés organiques et inorganiques à différentes phases et sous différents conditions. D'autres paramètres aussi peuvent être pris en considération comme les forces ioniques, la polarisation, les liaisons hydrogènes. Appliquer d'autre méthodes d'intelligence artificielle, telles que le "Deep Learning" dans le but de prédiction/concentration réduite des polluants organiques. Appliquer les modèles dans les équipements industriels. Ces perspectives peuvent être envisagées dans la future.

Références bibliographiques

[1] E. Technologies, S. L. Pandharipande, A. R. Deshmukh, and M. T. T. Semester, "artificial neural network approach for modeling of Ni(II) adsorption from aqueous solution using aegel marmelos ruit shell," vol. 4, no. 2, pp. 27–36, 2013.

[2] N. San, S. Mart, F. Josep, X. F. Segura, and A. S. Ferrer, "Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton' s reagent," vol. 101, pp. 315–322, 2003.

[3] G. Zhou, G. Ying, S. Liu, L. Zhou, and Z. Chen, "Simultaneous removal of inorganic and organic compounds in wastewater by Environmental Science Processes & Impacts compounds in wastewater by freshwater green," Environmental Science: Processes & Impacts, vol. 16, pp. 2018–2027, 2014.

[4] Z. Carmen and S. Daniela, "Textile Organic Dyes – Characteristics , Polluting Effects and Separation / Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview," Textile Organic Dye, pp. 55–86, 2010.

[5] V. Khandegar and A. K. Saroha, "Electrocoagulation for the treatment of textile industry ef fl uent e A review," Journal of Environmental Management, vol. 128, pp. 949–963, 2013.

[6] Z. Xu, J. Cai, and B. Pan, "Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems," Journal of Zhejiang University SCIENCE A, vol. 14, pp. 155–176, 2013.

[7] Z. He, X. Wen, H. Liu, and J. Du, "A comparative study of artificial neural network, adaptive neuro fuzzy inference system and support vector machine for forecasting river flow in the semiarid mountain region," Journal of Hydrology, vol. 509, pp. 379–386, 2014.

[8] A. Lazrak et al., "Development of a dynamic arti fi cial neural network model of an absorption chiller and its experimental validation," Renewable Energy, vol. 86, pp. 1009–1022, 2016.

[9] M. Ghaedi, A. M. Ghaedi, F. Abdi, M. Roosta, A. Vafaei, and A. Asghari, "Principal component analysis- adaptive neuro-fuzzy inference system modeling and genetic algorithm optimization of adsorption of methylene blue by activated carbon derived from Pistacia khinjuk," Ecotoxicology and Environmental Safety, vol. 96, pp. 110–117, 2013.

[10] S. R. N and P. C. Deka, "Support vector machine applications in the field of hydrology : A review," Applied Soft Computing Journal, vol. 19, pp. 372–386, 2014.

[11] P. C. Nayak, K. P. Sudheer, D. M. Rangan, and K. S. Ramasastri, "A neuro-fuzzy computing technique for modeling hydrological time series," Journal of Hydrology, vol. 291, pp. 52–66, 2004.

[12] M. Auriol, Y. Filali-Meknassi, and R. Tyagi, "Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées.," Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, vol. 20, pp. 89–108, 2007.

[13] M. D. Jürgens, K. I. E. Holthaus, A. C. Johnson, J. J. L. Smith, M. Hetheridge, and R. J. Williams, "The potential for estradiol and ethinylestradiol degradation in English rivers," Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal, vol. 21, pp. 480–488, 2002.

[14] U. S. Epa, "Special report on Environmental endocrine disruption: An effects assessment and analysis office of research and development," REPA/630/R-96/012. In: Washington DC, 1997.

[15] G. S. Simate et al., "The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art," Desalination, vol. 273, pp. 235–247, 2011.

[16] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, and H. W. Salzberg, "Adsorption surface area and porosity," Journal of The electrochemical society, vol. 114, pp. 279C, 1967.

[17] H. Kaiser, "Condensation of Gases on Free Surfaces," Wield. Ann, vol. 14, p. 451, 1881.

[18] R. M. Barrer, "Specificity in physical sorption," Journal of colloid and interface science, vol. 21, pp. 415–434, 1966.

[19] A. V Kiselev, "Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces," Discussions of the Faraday Society, vol. 40, pp. 205–218, 1965.

[20] H. Nguyen, S. You, and A. Hosseini-bandegharaei, "Mistakes and inconsistencies regarding

adsorption of contaminants from aqueous solutions : A critical review," Water Research, vol. 120, pp. 88–116, 2017.

[21] K. W. Kolasinski, Surface science: foundations of catalysis and nanoscience. John Wiley & Sons, 2012.

[22] S. U. R. Des and M. Hybrides, "Mention : Science des Matériaux Estelle Soubeyrand-lenoir," 2012.

[23] M. K. Gilson, A. Rashin, R. Fine, and B. Honig, "On the calculation of electrostatic interactions in proteins," Journal of molecular biology, vol. 184, pp. 503–516, 1985.

[24] G. W. F. Drake, Atomic, molecular and optical physics handbook. Oxford Univ. Press, 1996.

[25] L. Licence, G. Procédés, and H. Ghania, "Cours Phénomènes de surface et catalyse hétérogène," 2018.

[26] R. M. Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. 1978.

[27] S. G. Poulopoulos and V. J. Inglezakis, Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications, 2006.

[28] S. Masson, "Étude de l ' adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé To cite this version : Hal Id : tel-01424846 Étude de l'adsorption de micropolluants émergents sur des tissus de carbone activé" 2017.

[29] S. de FLORA, "Mechanism of chromium (VI) metabolism and genotoxicity," Life Chem. Rep., vol. 7, pp. 169–244, 1989.

[30] B. Pan, B. Xing, B. O. Pan, and B. Xing, "Critical Review Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes," vol. 42, pp. 9005–9013, 2008.

[31] S. Lagergren, "About the theory of so-called adsorption of solution substances," 1898.

[32] O. Blanchard, Reform in Eastern Europe. mit Press, 1993.

[33] G. Weber, "Enzymes of purine metabolism in cancer," Clinical biochemistry, vol. 16, pp. 57–63, 1983.

[34] G. Pan and P. S. Liss, "Metastable-Equilibrium Adsorption Theory : I. Theoretical Metastable-Equilibrium Adsorption Theory, 2018, 1998.

[35] N. Boualla, "Étude expérimentale sur l ' élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d ' Oran Résumé," vol. 07, pp. 56–73, 2011.

[37] E. Barriuso, U. Baer, and R. Calvet, "Dissolved organic matter and adsorption-desorption of dimefuron, atrazine, and carbetamide by soils," Journal of Environmental Quality, vol. 21, pp. 359–367, 1992.

[38] P. le Cloirec, Adsorption en Traitement de l'air. Ed. Techniques Ingénieur, 2003.

[39] M. D. E. L. E. Superieur, E. T. D. E. La, and R. Scientifique, "Mémoire de Magister Faculté des Sciences et Sciences de l ' Ingéniorat Département des Sciences Fondamentales Spécialité : Chimie Option : Pollution chimique et environnement Etude de l'adsorption de micropolluants," 2007.

[40] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," Journal of the American chemical society, vol. 60, pp. 309–319, 1938.

[41] M. Academique, "Thème Traitement des Huiles Moteurs Usées par le Phénomène d ' Adsorption avec les Pétioles du Palmier dattier (Kernaf)" 2019.

[42] N. Ettlili, "Procédé d ' adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion Nabil Ettlili To cite this version : Hal Id : tel-01752989 soutenance et mis à disposition de l ' ensemble de la Contact : ddoc-theses-conta" 2018.

[43] D. Darcy, "Détermination de la distribution de tailles de pores d ' un milieu poreux par la méthode des fluides à seuil Abstract ," pp. 1–6, 2011.

[44] S. Bories, A. Mojtabi, M. Prat, and M. Quintard, "Transferts de chaleur dans les milieux poreux: Conduction, convection, rayonnement," Techniques de l'ingénieur. Génie énergétique, BE 8250, 2008.

[45] J. Dodds and G. Baluais, “Caractérisation de la taille des particules. Particle size characterization,” Sciences Géologiques, bulletins et mémoires, vol. 46, pp. 79–104, 1993.

[46] A. Mouahid, “Mise au point d ’ un dispositif couple manometrique calorimetrique pour supercritiques dans des milieux To cite this version : Hal Id : tel-00573997,” 2011.

[47] M. Clausse, “Étude d ’ un procédé d ’ adsorption tsa (temperature swing adsorption) à chauffage et refroidissement indirects Marc Clausse To cite this version : Hal Id : tel-00011559 Étude d ’ un procédé d ’ adsorption tsa (Temperature Swing Adsorption),” 2006.

[48] D. Leinekugel-le-cocq, D. L. Contribution, and D. Leinekugel-le-cocq, “Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d ’ un procédé d'adsorption modulée en pression (P . S . A .) To cite this version : Hal Id : tel-00008325 par Contribution ` a la mod ´ elisation dynamique simplifi ´ ee d ’ un proc ´ ed ´ e d ’ adso,” 2005.

[49] D. Charrière, “Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon.” 2009.

[50] C. Manole Creanga, “Procédé AD-OX d’élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique.” Toulouse, Inpt, 2007.

[51] C. O. Ania, J. B. Parra, and J. J. Pis, “Effect of texture and surface chemistry on adsorptive capacities of activated carbons for phenolic compounds removal,” Fuel Processing Technology, vol. 77, pp. 337–343, 2002.

[52] E. Darmois, E. D. Solutions, S. Iv, I. De, J. Phys, and V. Tome, “To cite this version : Hal Id : jpa-00233867 Physique,” 1944.

[53] S. Bekouche, “Etude de l’adsorption du phénol sur le TiO2. université Mentouri-Constantine. 2003.” Thèse Magistère.

[54] A. Hannachi, D. Habaili, C. Chtara, and A. Ratel, “Purification of wet process phosphoric acid by solvent extraction with Tbp and Mibk mixtures,” Separation and Purification Technology, vol. 55, pp. 212–216, 2007

[55] W. J. Masschelein, Processus unitaires du traitement de l’eau potable, no. Book. Cebedoc, 1996.

[56] M. Zarrouki, “Étude de l’adsorption dans un système liquide-solide: Solution d’ion dicyanoaurate-charbon actif.” 1990.

[57] N. J. Krou, “Etude expérimentale et modélisation d’un procédé séquentiel AD-OX d’élimination de polluants organiques.” 2010.

[58] D. M. Ruthven, Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, 1984.

[59] S. Hemarnia, A. Loucif, and M. Soltani, “Evaluation du pouvoir d’adsorption d’une chabon actif commercial,” 2016.

[60] W. James, “Psychology (Briefer Course), Chapter XVI," Association,” New york Holt, pp. 253–279, 1890.

[61] W. S. McCulloch and W. Pitts, “A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity,” The bulletin of mathematical biophysics, vol. 5, pp. 115–133, 1943.

[62] D. O. Hebb, The organization of behavior: a neuropsychological theory. J. Wiley; Chapman & Hall, 1949.

[63] F. Rosenblatt, “The perceptron : a probabilistic model for information storage and organization in the brain.,” Psychological review, vol. 65, pp. 386, 1958.

[64] B. Widrow and M. E. Hoff, “Adaptive switching circuits. 1960 Ire wescon convention record (pp. 96-104),” New York: IRE. Reprinted in Anderson and Rosenfeld (1988), pp. 126–134, 1960.

[65] J. J. Hopfield, “Neural networks and physical systems with emergent collective computational abilities,” Proceedings of the national academy of sciences, vol. 79, pp. 2554–2558, 1982.

[66] D. H. Ackley, G. E. Hinton, and T. J. Sejnowski, “A learning algorithm for Boltzmann machines,” Cognitive science, vol. 9, pp. 147–169, 1985.

[67] O. Sarzeaud, Y. Stephan, and C. Touzet, “Finite element meshing using kohonen’s self-organizing

maps," in Artificial Neural Networks, Elsevier, 1991, pp. 1313–1317.

[68] E. Morsli and N. Aboura, "Apport de l'approche global et neuronal à l'amélioration de l'analyse non linéaire des structures." Master en Génie civil 02 -07-2019.

[69] C. Touzet, "Théorie neuronale de la Cognition et entraînement cognitif," Congrès Européen de Stimulation Cognitive, 2012.

[70] J. Pasquet, "Modélisation, détection et classification d'objets urbains à partir d'images photographiques aériennes." 2016.

[71] D. Mayaffre, C. Bouzereau, M. Guaresi, F. Precioso, and L. Vanni, "Du texte à l'intertexte. Le palimpseste Macron au révélateur de l'Intelligence artificielle," in Congrès mondiale de linguistique française, 2020.

[72] S. Haykin, "Neural networks, a comprehensive foundation second edition by prentice-hall." Inc, 1999.

[73] Y. A. Alhamed, "Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones," Journal of Hazardous Materials, vol. 170, pp. 763–770, 2009.

[74] A. C. Lua and Q. Jia, "Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed," Chemical Engineering Journal, vol. 150, pp. 455–461, 2009.

[75] A. H. Sulaymon, D. W. Abood, and A. H. Ali, "Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorbers : predication of breakthrough curves," vol. 2, 2011.

[76] H. Nouri and A. Ouederni, "Modeling of the Dynamics Adsorption of Phenol from an Aqueous Solution on Activated Carbon Produced from Olive Stones," International Journal of Chemical Engineering and Applications, vol. 4, pp. 254–261, 2013.

[78] M. Masomi, A. A. Ghoreyshi, G. D. Najafpour, and A. R. B. Mohamed, "Dynamic adsorption of phenolic compounds on activated carbon produced from pulp and paper mill sludge: experimental study and modeling by artificial neural network (ANN)," Desalination and Water Treatment, vol. 55, pp. 1453–1466, 2015.

[79] A. Kumar and H. M. Jena, "Removal of Methylene blue and Phenol onto Prepared Activated Carbon From Fox nutshell By Chemical Activation in Batch and Fixed-bed Column," Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology (NIT), vol. S0959-6526, 2016.

[80] S. M. Anisuzzaman, A. Bono, D. Krishnaiah, and Y. Z. Tan, "A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column," Journal of King Saud University - Engineering Sciences, vol. 28, pp. 47–55, 2016.

[81] M. Fan, F. Sze, and G. Mckay, "Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns," Water Research, vol. 46, pp. 700–710, 2011.

[82] J. Liu, Y. Yan, and H. Zhang, "Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrous entrapped activated carbon," Chemical Engineering Journal, vol. 173, pp. 456–462, 2011.

[83] A. D. Luz, S. M. D. A. Guelli Ulson De Souza, C. Da Luz, R. V. D. P. Rezende, and A. A. Ulson De Souza, "Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation," Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 52, pp. 7896–7911, 2013.

[84] A. D. P. Scheer, M. R. Mafra, A. Marcos, D. Canteli, D. Carpin, and L. Igarashi-mafra, "LWT - Food Science and Technology Fixed-bed column adsorption of the coffee aroma compound benzaldehyde from aqueous solution onto granular activated carbon from coconut husk," pp. 1–8, 2014.

[85] J. L. Sotelo, A. Rodríguez, S. Álvarez, and J. García, "Chemical Engineering Research and Design Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column," Chemical Engineering Research and Design, vol. 90, pp. 967–974, 2011.

[86] J. M. Salman, V. O. Njoku, and B. H. Hameed, "Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon," Chemical Engineering Journal,

vol. 174, pp. 33–40, 2011.

[87] T. M. Darweesh and M. J. Ahmed, “granular activated carbon in fi xed bed column,” vol. 138, pp. 139–145, 2017.

[88] T. M. Darweesh and M. J. Ahmed, “Batch and fixed bed adsorption of levofloxacin on granular activated carbon from date (Phoenix dactylifera L.) stones by KOH chemical activation,” Environmental Toxicology and Pharmacology, vol. 50, pp. 159–166, 2017.

[89] D. G. Garson, “Interpreting neural network connection weights,” vol. 6, pp. 47–51, 1991.

[90] Y. A. Alhamed, “Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates’ stones,” Journal of Hazardous Materials, vol. 170, pp. 763–770, 2009.

[91] A. C. Lua and Q. Jia, “Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed,” Chemical Engineering Journal, vol. 150, pp. 455–461, 2009.

[92] A. H. Sulaymon, D. W. Abood, and A. H. Ali, “Removal of phenol and lead from synthetic wastewater by adsorption onto granular activated carbon in fixed bed adsorbers : predication of breakthrough curves,” vol. 2, 2011.

[93] A. Kumar and H. M. Jena, “Removal of Methylene blue and Phenol onto Prepared Activated Carbon From Fox nutshell By Chemical Activation in Batch and Fixed-bed Column,” Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology (NIT), vol. S0959-6526, 2016.

[94] S. M. Anisuzzaman, A. Bono, D. Krishnaiah, and Y. Z. Tan, “A study on dynamic simulation of phenol adsorption in activated carbon packed bed column,” Journal of King Saud University - Engineering Sciences, vol. 28, pp. 47–55, 2016.

[95] M. Fan, F. Sze, and G. Mckay, “Enhanced mitigation of para-chlorophenol using stratified activated carbon adsorption columns,” Water Research, vol. 46, pp. 700–710, 2011

[96] Y. Shao, H. Zhang, and Y. Yan, “Adsorption dynamics of p-nitrophenol in structured fixed bed with microfibrous entrapped activated carbon,” Chemical Engineering Journal, vol. 225, pp. 481–488, 2013.

[97] J. Liu, Y. Yan, and H. Zhang, “Adsorption dynamics of toluene in composite bed with microfibrous entrapped activated carbon,” Chemical Engineering Journal, vol. 173, pp. 456–462, 2011.

[98] A. D. Luz, S. M. D. A. Guelli Ulson De Souza, C. Da Luz, R. V. D. P. Rezende, and A. A. Ulson De Souza, “Multicomponent adsorption and desorption of BTX compounds using coconut shell activated carbon: Experiments, mathematical modeling, and numerical simulation,” Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 52, pp. 7896–7911, 2013.

[99] Mohan, D., and Singh, K. P., 2002, “Single-and Multi-Component Adsorption of Cadmium and Zinc Using Activated Carbon Derived from Bagasse—an Agricultural Waste,” Water Res., **36**(9), pp. 2304–2318.