République Algérienne Démocratique et populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. Yahia Farés de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement



Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention de diplôme de Master en génie des procédés

Option : bioprocédés pharmaceutiques

Thème

Modélisation de l'adsorption statique des métaux lourds par réseaux de neurones artificiels

Présenté par :

Mr DJELLAL Abdenour

Mr BAITAOUI Mohamed

Dirigé par :

Mme REBOUH Samia

Année Universitaire 2012/2013

Remerciement

Avant tous nous tenons à remercier " Allah ".

C'est un devoir bien agréable de venir rendre hommage, au terme de ce travail, à ceux sans lesquels il n'aurait pas pu être réalisé. L'occasion nous est offerte de remercier ici, les personnes qui nous feront l'honneur de participer au jury chargé de juger ce travail.

Nous tenons tout particulièrement à exprimer notre profonde gratitude à notre encadreur ***Mme. REBOUH SAMIA*** *et son mari* ***Dr. BOUHEDDA MOUNIR*** *pour leur aide précieuse, leur soutien et leur professionnalisme. Veuillez Madame agréer l'expression de nos sentiments les plus respectueux.*

Nous adressons aussi notre plus vive reconnaissance à tous nos enseignants du département de génie des procédés pour la formation qu'ils nous ont donné pendant nos études universitaires.

Nous ne manquerons pas de saluer tous ceux qui ont de près ou de loin participé à l'accomplissement de ce travail.

ABDENOUR & MOHAMED

Dédicaces

Au nom d'Allah le très miséricordieux.

J'ai l'immense honneur de dédier ce mémoire à :

A mes très chers parents qui étaient présents derrière moi durant toute ma vie.

A mes frères et mes sœurs.

Salah, Billel, Amina et Nedjet

A toute ma famille.

A mon cher Binôme BAITAOUI Mohamed.

A tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis

mon premier cycle d'étude jusqu'à la fin de mes études universitaires.

A Mme. REBOUH Samia

A Dr. BOUHEDDA Mounir.

A tous ceux qui m'aiment et qui ont cru en moi !

A tous mes amis.

ABDENOUR

Dédicace

A mon cher ***Père*** *et ma chère* ***Mère*** *pour l'éducation et le grand amour dont ils m'ont entouré depuis ma naissance.*

A mes chers frères.

A mes chères sœurs.

A ma femme.

A toute ma ***famille.***

A mon cher Binôme ***DJELLAL Abdenour.***

A mes chers amis.

A toute la promotion 2012-2013.

*A tous ceux que j'****aime*** *et qui m'****aiment****.*

Ce mémoire leur est dédié.

MOHAMED

ملخص

الهدف من هذا العمل هو استخدام الشبكات العصبية الاصطناعية لنمذجة الامتزاز الثابت لبعض المعادن الثقيلة مثل الرصاص والنحاس والزنك للتنبؤ وتقدير كمية المعادن الممتزة لكل وحدة كتلة من الممتز أو نسبة الامتزاز. وكذلك قد تم استغلال الشبكات العصبونية الاصطناعية للتنبؤ بتأثير بعض العوامل التشغيلية (درجة الحرارة، درجة الحموضة، وتركيز المعادن الأولي التي تؤثر على الامتزاز الثابت لهذه المعادن من قبل العديد من أنواع الممتزات.

كلمات البحث: الشبكات العصبية الاصطناعية، التنبؤ، الامتزاز الثابت ، الممتزات، المعادن الثقيلة.

Résumé:

Le but de ce travail est d'utiliser les réseaux de neurones artificiels pour modéliser l'adsorption statique de quelques métaux lourds comme le plomb, le cuivre et le zinc en vue de prédire et estimer la quantité du métal adsorbée par unité de masse d'adsorbant ou bien le rendement de l'adsorption exprimé en pourcentage. Les réseaux de neurones artificiels ont été ainsi exploités pour prédire l'effet de quelques paramètres opérationnels (pH, T, concentration initiale en métal,…) affectant l'adsorption statique de ces métaux par plusieurs types d'adsorbants.

Mots clés : adsorbants, adsorption statique, métaux lourds, prédiction, Réseaux de neurones artificiels.

Abstract:

The aim of this work is to use artificial neural networks to model the static adsorption of some heavy metals such as lead, copper and zinc to predict and estimate the amount of metal adsorbed per unit mass of adsorbent or the yield percentage of the adsorption. Furthermore, the artificial neural networks have been exploited to predict the effect of some operating parameters (pH, T, initial metal concentration ...) affecting the static adsorption of these metals by several types of adsorbents.

Key words: adsorbents, artificial neural networks, heavy metal, prediction, static adsorption.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale *01*

Chapitre I

I.1. Introduction 03

I.2. Généralité sur les métaux lourds 03

I.3. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement 04

I.3.1. Les sources naturelle 04

I.3.2. Les sources anthropiques 05

I.4. Pollution par les métaux lourds 06

I.4.1. Les effets sur l'environnement 06

I.4.2. Contamination des sols 08

I.4.3. Contamination de l'air 10

I.4.4. Contamination de l'eau 11

I.4.5. Les effets sur la santé 12

I.5. Pollution par le Plomb 13

I.5.1. Introduction 13

I.5.2. Origine 13

I.5.3. Les caractéristiques et propriétés du plomb 14

I.5.4. Les caractéristiques phisiquo-chimique du plomb 14

I.5.5. Corrosion du plomb 15

I.5.6. Solubilité du plomb et des composés de plomb 15

I.5.7. Spéciation en phase aqueuse 15

I.5.8. Les sources du plomb dans l'environnement 16

I.5.9. La toxicité du plomb 21

I.6. Le Nickel 23

I.6.1. Effets toxiques du nickel sur la sante humane et sur l'environnement 24

I.7. Chrome 25

I.7.1. Sources d'émission Du Chrome 26

I.7.2. Toxicité du chrome 27
I.8. Le Cuivre 27
I.9. Conclusion 28

Chapitre II

II.1. Introduction 29
II.2. Procédés de transfert liquide-solide 29
II.2.1. La précipitation 29
II.2.2. Cémentation 32
II.2.3. L'échange D'ions 32
II.2.4. L'électrolyse 34
II.2.5. L'adsorption 35
II.2.6. La Coagulation-Floculation 35
II.3. Procédés de transfert liquide-liquide 36
II.3.1. extraction par solvant 36
II.4. procédé de transferts membranaires 36
II.5. procédés biologiques 37
II.5.1. La bioremédiation 37
II.6. Le procédé d'adoption 38
II.6.1. Définition 38
II.6.2. Types d'adsorption 39
II.6.3. Cinétique d'adsorption 40
II.6.4. Isothermes d'adsorption 41
II.6.2 Isotherme d'Adsorption à l'interface solide liquide 42
II.6.3 Domaines d'application d'adsorption 44
II.6.4 Modélisation des isothermes d'adsorption 45
II.6.5 Les grands types d'adsorbants « physiques » 48
II.7. Conclusion 50

Chapitre III

III.1. Introduction 51

III.2. Historique 51

III.3. Analogie du neurone biologique et neurone artificiel 52

III.3.1. Les réseaux des neurones biologiques 52

III.3.2. Réseaux de neurones artificiels 53

III.4. Apprentissage des réseaux de neurones 55

III.5. Les algorithmes d'application 56

III.5.1. La somme pondérée des entrées 56

III.5.2. Fonction de transfert 56

III.6. Architecture d'un réseau de neurone 57

III.7. Architectures multicouches 58

III.7.1. Réseau multicouche 58

III.7.2. Réseau à connexions locales 58

III.7.3. Réseau à connexions récurrentes 59

III.7.4. Réseau à connexions complètes 59

III.8. Le Perceptron multicouches 59

III.9. Matlab et réseaux de neurones artificiels 60

III.10. Conclusion 61

Chapitre IV

IV.1. Introduction 62

IV.2. Méthodologie de calcul 62

IV.2.1. Collecte des données 62

IV.2.2. Sélection des entrées et des sorties du modèle neuronal 62

IV.2.3. Mise en forme des données 64

IV.3. Normalisation de la base de données partielle 64

IV.4. Structure des RNA obtenus 64

IV.5. La modélisation neuronal de l'adsorption des métaux 65

IV.5.1. Déchets céréales calcinées / Cuivre 65

IV.5.2. Biomasse méditerranée / Chrome 68

IV.5.3. Bentonite / plomb (Bt/Pb), Charbon actif / Plomb (Ca/Pb) 71

IV.5.4. Noyaux d'Olive / Nickel (NO/Ni) , Pulpe d'Olive / Nickel (PO/Ni)..... 74

IV.6. La prédiction de l'effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption du cuivre par déchets des céréales calcine 77

IV.7. Conclusion 79

Conclusion générale 80

Références bibliographiques

Annexe

Chapitre I		
Figure	**Titre**	**Page**
Figure I.1	La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds	7
Figure I.2	Origines des éléments traces métallique dans le sol	8
Figure I.3	Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH	16

Chapitre II		
Figure	**Titre**	**Page**
Figure II.1	Schéma d'une cellule électrolytique simple	34
Figure II.2	Phénomène d'adsorption	39
Figure II.3	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3-diffusion dans la surface.	40
Figure II.4	Classification des isothermes selon Brunauer et *Al*	41
Figure II.5	Réacteur statique agité et thermostat	43
Figure II.6	Représentation schématique des microstructures du charbon actif	48
Figure II.7	Les deux structures élémentaires des feuillets d'argiles	50

Chapitre III		
Figure	**Titre**	**Page**
Figure III.1	Un neurone et ses dendrites	52
Figure III.2	fonctions de transfert (a) du neurone seuil ; (b) du neurone linéaire, et (c) du neurone sigmoïde	56
Figure III.3	Fonctionnement d'un perceptron multicouche	57
Figure III.4	Réseau multicouche	58
Figure III.5	Réseau à connexions locales	58
Figure III.6	Réseau à connexions récurrentes	59
Figure III.7	Réseau à connexions complètes	59

Chapitre IV		
Figure	**Titre**	**Page**
Figure IV.1	Méthodologie d'apprentissage par les réseaux de neurones artificiels	63
Figure IV.2	Les phases d'apprentissage (DCC/Cu)	66
Figure IV.3	La performance du système pendant la phase d'apprentissage (DCC/Cu)	66
Figure IV.4	Comparaison des valeurs prédites par RNA avec les valeurs expérimentales (DCC/Cu)	67
Figure IV.5	La capacité d'adsorption expérimentale **(a)** et prédite par RNA **(b)**	67
Figure IV.6	Différence entre la sortie du RNA et la sortie expérimentale (DCC/Cu)	68
Figure IV.7	Les phases d'apprentissage (BM/Cr)	69
Figure IV.8	La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (BM/Cr)	69
Figure IV.9	Valeurs prédites par RNA avec les valeurs expérimentales (BM/Cr)	70
Figure IV.10	La variation d'erreur entre Target et output (BM/Cr)	70
Figure IV.11	La capacité d'adsorption expérimentale (a) et prédite par RNA (b)	71
Figure IV.12	les phases d'apprentissage (Ca / Pb) , (Bt / Pb)	72
Figure IV.13	La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (Ca / Pb) , (Bt / Pb)	72
Figure IV.14	La variation d'erreur entre Target et output (Ca / Pb), (Bt / Pb)	73
Figure IV.15	Représentation du rendement expérimental **(a)** et calculée par RNA **(b)** (Ca / Pb), (Bt / Pb)	73
Figure IV.16	L'évolution d'erreur au cours de l'apprentissage (Ca / Pb) , (Bt / Pb)	74
Figure IV.17	Les phases d'apprentissage (NO / Ni) et (PO / Ni)	75
Figure IV.18	La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (NO / Ni) et (PO / Ni)	75
Figure IV.19	La variation d'erreur entre Target et output	76
Figure IV.20	La capacité d'adsorption expérimentale **(a)** et calculée par RNA **(b)**	76
Figure IV.21	L'évolution d'erreur au cours de l'apprentissage	77
Figure IV.22	La prédiction de l'effet des paramètres opératoires par RNA	78

Chapitre I		
Tableau	**Titre**	**Page**
Tableau I.1	Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds.	**5**
Tableau I.2	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	**6**
Tableau I.3	Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (10^9 g an^{-1}).	**8**
Tableau I.4	Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg)	**10**
Tableau I.5	Effets de certains métaux lourds sur la santé	**12**
Tableau I.6	Caractéristiques physico-chimiques du plomb	**14**
Tableau I.7	Émissions atmosphériques naturelles de plomb	**16**
Tableau I.8	Evaluation des émissions atmosphériques de plomb	**17**
Tableau I.9	Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes règlementations	**23**
Tableau I.10	effet du nickel sur l'environnement	**25**
Tableau I.11	concentrations moyennes en chrome dans différent minéraux	**26**

Chapitre II		
Tableau	**Titre**	**Page**
Tableau II.1	Produits de solubilité de quelque hydroxyde métallique d'après charlot, concentration résiduelles théorique sous un ph de 10.	**30**
Tableau II.2	Produit de solubilité de quelques carbonates métallique d'après Charlot et concentration résiduelles théorique sous un ph de 9 (carbonates de 0.1 mol/L)	**32**
Tableau II.3	Capacité de fixation de quelques résines échangeuse d'ions (Rohricht et Al.1990)	**33**

Chapitre III		
Tableau	**Titre**	**Page**
Tableau III.1	Fonction de transfert a= f(n)	**57**

Chapitre IV		
Tableau	**Titre**	**Page**
Tableau IV.1	Topologie du RN du couple DCC / Cu.	**65**
Tableau IV.2	Topologie du RNA (BM /Cr).	**68**
Tableau IV.3	Topologie du RN des couple (Ca / Pb) , (Bt / Pb)	**71**
Tableau IV.4	Topologie du RN des couple (NO / Ni) et (PO / Ni).	**74**

DCC/Cu : Déchets céréales calcinées / Cuivre,

Bt/Pb : Bentonite / plomb **,**

Ca/Pb : charbon actif / plomb,

NO/Ni : Noyaux d'olive /Nickel **,**

PO/Ni : pulpe d'olive / Nickel **,**

BM/Cr : Biomasse méditerranée / chrome **.**

Introduction générale

Introduction générale

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix-neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Cependant même si la technologie a permis de faciliter nos taches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production (agriculture, industrie….), elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voire à long terme pour notre survie**[1].**

Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ouanimales en sont les premiers signes. Ils sont le résultat d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre dans notre écosystème **[2].**
Au cours de ces dernières années, la prise de conscience du danger que représente la pollution de notre espace de vie est une réalité et une nécessité qui doit se manifester par une lutte sous toutes ses formes par l'ensemble des acteurs sociaux et industriels.

La pollution concerne tous les compartiments de notre environnement, l'eau, l'air, et le sol. Elle est issue d'une diffusion des contaminants organiques et inorganiques en particulier les métaux lourds lesquels peuvent nuire à la santé et le devenir de l'être vivant. La pollution de l'eau a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les ressources en eau sont limitées et que le développement économique engendre des problèmes de pollution puisque les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants.

L'objectif primordial des industriels, est de trouver un procédé de traitement qui soit techniquement et économiquement adapté aux moyens de l'entreprise. Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des métaux lourds**[3].**L'adsorption sur des solides poreux est l'une des techniques les plus répondues. Ce n'est pas une technique récente mais il reste encore beaucoup à comprendre des phénomènes qu'elle met en jeu, et beaucoup à faire pour améliorer ses applications industrielles.
La recherche porte aujourd'hui sur le développement d'adsorbants plus performants, l'amélioration des techniques de régénération et la modélisation**[4].**
Dans ce contexte, l'objectif de ce mémoire est de proposer un model neuronale jugé prometteux dans plusieurs applications pour la modélisation de l'adsorption statiques de quelques métaux

lourds par des adsorbants de natures différentes. Le model proposé permette d'optimiser le dimensionnement et le fonctionnement des adsorbants grâce a la prédiction des capacités d'adsorption, de la cinétique d'adsorption et de l'effet de quelques paramètres comme le pH, la température et la quantité initiale en adsorbant ou en métal sur le rendement de l'adsorption.
Nous voulons par ce travail réunirtrois axes différents pour apporter le maximum d'intérêts et d'avantages :

- **Intérêt environnemental**

1-Elimination des métaux lourds qui constituent des composants toxique ;
2-Usage des matériaux naturels et biodégradables pour résoudre encore les problèmes des déchets toxiques néfastes pour l'environnement.

- **Application des Bioprocédés**

Utilisationdes biosorbants naturelles comme le charbon actif, les déchets d'olives, les algues et les déchets céréales qui constituent de la biomasse végétale donc il sont très abondants et biodégradables.

- **Intérêt économique**

Valorisation d'une biomasse comme énergie renouvelable abondante et peu couteuse.
Ainsi, notre travail comporte quatre chapitres :
Le premier chapitre, est consacré à une étude bibliographique ou un bref rappel sur les métaux lourds et leurs devenirs dans l'environnement.
Le deuxième chapitre, est consacré à une étude sur les méthodes d'élimination des métaux lourds, nous avons basé sur l'adsorption et leurs acteurs.
Le troisième chapitre juste un rappelle théorique sur le réseau de neurone artificielle.
Dansle dernier chapitre nous avons récolté le maximum des résultats expérimentauxà partir de plusieurs travaux de recherche travaillant sur l'adsorption des métaux lourds pour construire une base de données. Le travail consiste après à donner un model neuronal optimal de prédire ces résultats en termes de rendement d'adsorption et d'estimer aussi l'effet des paramètres conditionnels.
Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

Chapitre I

Comportement et devenir des métaux lourds dans l'environnement

I.1 Introduction

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein del'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants **[3].** A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte**.**

La présence des métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds ne sont pas biodégradables **[4].**

Ces métaux lourds ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur lesorganismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité esttrès variable et leur impact sur l'environnement très différent **[4].**

I-2.Généralistes sur les métaux lourds

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définiscomme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5 g/cm3,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).
Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresseprincipalement sont : le chrome (Cr), leNickel (Ni), le plomb (Pb), le cuivre.

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

Enfin, en général, dans l'industrie, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5 g/cm3, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme **[5].**

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, maisen de très faibles quantités. Certain de ces éléments comme le cuivre, le zinc et le sélénium,sont essentiels à l'ensemble des organismes vivants ou à de grands groupes d'organismes.

D'autres ont des fonctions plus ou moins importantes comme le nickel pour l'urée,maisaussi l'arsenic et le chrome dans certains constituants. Enfin, certains n'ont pas defonctionsbiologiques reconnues (oligo-élément), mais ils peuvent pour des teneurs élevées etsousforme chimique bio disponible, devenir toxique **[6].**

Les métaux lourds sont classés selon leur toxicité spécifique par ordre décroissantcomme suit :
Cr > Cu > Ni > Pb >**[7].**

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à diminuer les émissions enfixant des teneurs.

Donc, il estimportant de doser ces éléments avec précision afin de s'assurer que les normes sontrespectées. Dans le cas contraire, il est indispensable d'utiliser des procédés de dépollutionafin de les éliminer. **[8]**

I.3. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par lesprocessus géologiques et les cycles biologiques.
Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence desmétaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent lesmétaux dans l'atmosphère par la combustion de produits fossilifères.
Il faut différencier la part qui résulte de la contamination d'origine humaine (anthropogène) etla part naturelle (géogène) **[9].**

I.3.1. Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous formed'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faiblevolume, résultant

notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma **[10].**Le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel est mentionné dans letableau I.1.

Tableau I.1 : Rapport du flux lié à l'activité humaine et le flux naturel des métaux lourds **[12].**

Elément	**Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)**
Cadmium	1, 897
Mercure	27, 500
Chrome	1,610
Arsenic	2, 786
Plomb	34, 583

I.3.2. Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formeschimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métauxd'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes**[11].**les sources anthropogènes sont les suivantes:

- Activités pétrochimiques
- Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudièresindustrielles, fours à ciment)
- Transport (véhicules et moteurs routiers et non routiers, embarcations)
- Incinération de déchets
- Produits (interrupteurs électriques, amalgames dentaires, éclairages fluorescents)
- Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles

Les sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement sont mets dans tableau I.2.

Tableau I.2 : Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement **[13].**

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

I-4.Pollution par les métaux lourds

I.4.1. Les effets sur l'environnement

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnementaux.

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution : **[14].**

- ✓ La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, labiodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influenceconsidérablement la présence et l'activité des populations.
- ✓ La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un mêmebiotope. Selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur les tests éco toxicologiquesterrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents.
Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (Apis mellifica), des oiseaux ou des mammifères estiment l'inhibition dela germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effetss'atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire **[15],** la chaine trophique contaminée par les métaux lourds est donnée par lafigure I.1.

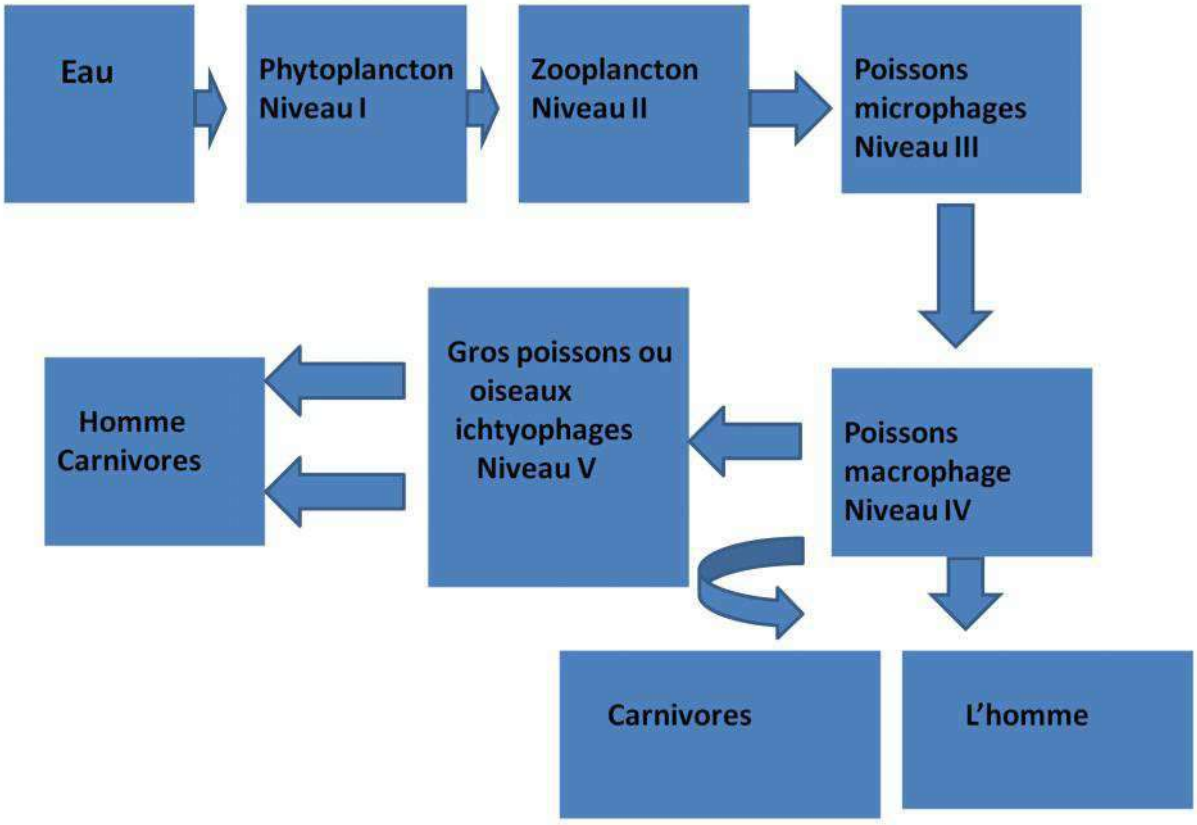


Figure I.1 : La chaîne trophique contaminée par les métaux lourds **[7].**

La liste des métaux à surveiller varie selon les milieux considérés : émissionatmosphériques, rejets dans l'eau, règles sur l'épandage des boues ou la mise en décharge.

Ces éléments, sous forme de traces, s'adsorbent préférentiellement sur les particules solides etpeuvent s'accumuler dans certaines zones favorables à la sédimentation ou à la concentrationde particules qui y sont stockées et qui peuvent être remises en suspension à l'occasion decrues. **[15],** la distribution des métaux quantitativement dans l'eau, l'air et le sol sont données autableau I.3

Tableau I.3: Estimation, pour l'ensemble de la terre, des quantités d'éléments- traces d'origines industrielles relâchées dans l'air, l'eau et le sol (10^9 g an^{-1}). **[16]**

Elément	Air	Eau	Sol
Antimoine	**3,5**	**18**	**26**
Arsenic	**19**	**42**	**82**
Cadmium	**7,6**	**9,1**	**22**
Chrome	**31**	**143**	**898**
Cuivre	**35**	**112**	**971**
Plomb	**332**	**138**	**759**
Mercure	**3,6**	**6,5**	**8,3**
Nickel	**52**	**114**	**294**
Sélénium	**6,3**	**41**	**41**
Vanadium	**86**	**33**	**128**
Zinc	**132**	**237**	**1322**

I.4.2. Contamination des sols

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation,urbanisation, agriculture), son rôle clef en matière d'environnement a été reconnurécemment il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions **[17]**.

Le sol, comparativement à l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantitésd'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds, l'origine des traces métalliques dans le sol est illustrer dans la figure I.2.

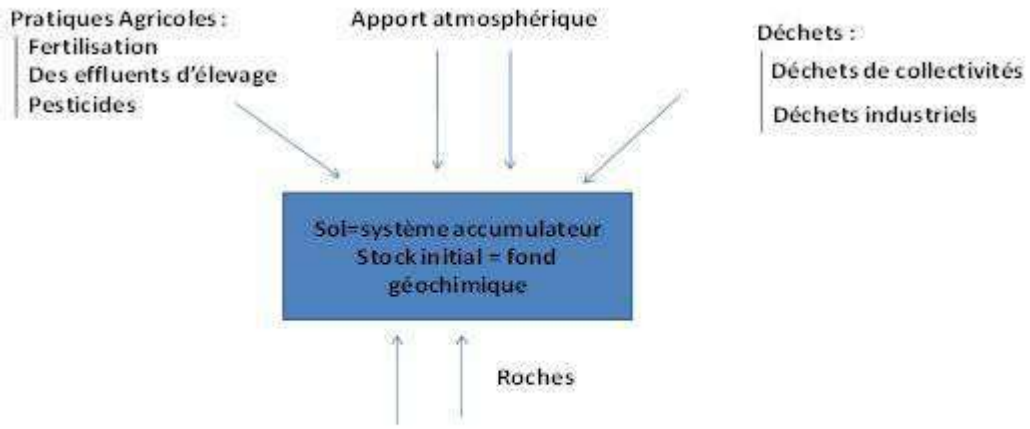


Figure I.2 : Origine des éléments traces métalliques dans le sol **[17]**

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentationdes flux de métaux : la pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollutionliée aux activités agricoles.

Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pHélevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les partiessupérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, parruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu.

En général, les solsargilo- limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les solssablonneux **[18]**. Le pH joue également un rôle, lors du chauffage, le pH augmente et réduit lamobilité des métaux lourds **[15].**

I.4.2.1. Leprocessus de transfert [19]

Les précipitations et l'irrigation sont les principales sources d'eau des sols. Une partieest évacuée par évaporation ou ruissellement de surface. Une partie pénètre dans le sol et sedirige alors soit vers les racines des plantes, soit, par gravité, vers les horizons profonds et les nappes phréatiques, au cours de ces transports, l'eau se charge en éléments en traces dissous.

I.4.2.2. Répartitiondes métaux lourds dans les sols [20]

L'étude de la répartition d'un élément trace métallique entre les composants solidess'appelle la spéciation appréhendée par une technique qui porte le nom « d'extractionséquentielle ».

La variable déterminante de cette répartition est le degré de solubilité du métal **:**

- si le métal est soluble, il va passer dans les nappes ou dans la plante.
- s'il est insoluble, il va rester dans le sol.

La solubilité va dépendre de plusieurs facteurs, le plus important est l'acidité du sol.

- Un sol acide facilite la mobilisation. Les métaux lourds ne s'accumulent pas. ilssonttransférés vers les nappes phréatiques et les fleuves ou absorbés par les plantesetprésentent alors un risque pour la santé.
- Un sol calcaire contribue à l'immobilisation de certains métaux (certains élémentsréagissent différemment, notamment l'arsenic, plus mobile dans un sol calcaire).

Il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et laconcentration en métaux lourds augmente avec les années.

Ces derniers sont susceptiblesd'être rélargis quand l'environnement est modifié. Au niveau des sols, les risques sontdivers (transfert vers les nappes phréatiques, biodisponibilité, écotoxicité), et dépendentprincipalement de la spéciation (degré d'oxydation, mode de complication avec lesmacromolécules organiques et les constituants minéraux du sol), le teneur naturelle des éléments traces dans le sol est donné par le tableau I.4.

Tableau I.4 : Teneurs naturelles de quelques éléments traces dans les sols et apports anthropiques (En mg/kg) **[21].**

	Teneurs naturelles en éléments traces dans les sols		**Apports Anthropiques**
	Concentration moyenne dans la croûte terrestre	**Valeurs extrêmes relevées dans les roches**	**Nature des apports Anthropiques**
Cadmium (Cd)	**0.2**	**46**	**4-4-5**
Cobalt (Co)	**23**	**100-200**	**3 -2**
Chrome (Cr)	**100-200**	**1500-3000**	**1-2**
Cuivre (Cu)	**45-70**	**80-150**	**3-4-5**
Nickel (Ni)	**80**	**2000**	**3**
Plomb (Pb)	**13-16**	**30**	**1-2-3-4-5-6**
Zinc (Zn)	**70-132**	**120**	**3-4-5-6**

Nature des apports anthropiques :

1 : retombées atmosphériques

2 : épandages boues de station d'épuration

3 : activités industrielles

4 : activités urbaines et trafic routier

5 : activités agricoles

6 : activités minières

I.4.3. Contamination de l'air [22].

Les métaux lourds se dispersent dans les hautes couches de l'atmosphère et retombentailleurs, après un transport sur de très longues distances. On estime qu'une particule demercure dans l'atmosphère reste un an dans celui-ci, avant de retomber.

Les métaux lourds dans l'airpeuvent se trouver principalement sous deux formes :

- soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont lapression de vapeur saturante est élevée ;

- soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très finesparticules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion.

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes:

Les métaux lourds sont transportés par des particules atmosphériques provenant decombustions à haute température, de fusions métallurgiques, véhicules.

Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille desparticules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif surl'environnement étant la taille de ces particules.

Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

I.3.4. Contamination de l'eau [23].

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complication, etc.), et de plus cette évolution dépend fortement du milieu.

En effet, la migration des métauxlourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

- La forme chimique initiale du métal ;
- La perméabilité du sol et du sous-sol ;
- La porosité du sol ;
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques ;
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrerdesmétaux, alors que d'autre les solubilisent par acidogènes ;
- Le potentiel redox du sol ;
- La composition minéralogique du sol : (complication des métaux par les substanceshumiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux uséesdomestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, lesanciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

I.4.5. Les effets sur la santé

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutesles caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la pluspetite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sontcancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégritéphysique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diversessituations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber sonorganisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvententraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonctionfondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dansson environnement, les effets de certains métaux lourds sur la santé sont regrouper dans Le tableau I.5**[24].**

Tableau I.5 : Effets de certains métaux lourds sur la santé **[24].**

Métaux	Effet sur la santé
Arsenic	• Cancérigène et atteinte de différents organes (foie, système nerveux,peau…) ; • Pas d'organes cibles pour les expositions de longues durées.
Cadmium	• Potentiel toxique élevé ; • Dommages rénaux pour des expositions chroniques à faible dose ; • Oxydes, chlorures, sulfates et le cadmium sont classés cancérigènes
Chrome	• Chromates endommagent le système respiratoire pour des expositionsà long terme ; • Trouble dermatologiques, anémie ; • Composés avec du chrome VI responsable d'eczéma
Cuivre	• Effet irritant par inhalation, allergie par contact ; • Lésion du foie par voie orale sur période longue
Mercure	• Tous les composés du mercure sont toxiques à de faibles doses ; • Cerveau et rein touchés ; • Intoxication chronique responsable de dommages irréversibles sur les systèmes nerveux centraux et périphériques ; • Sous la forme organique peut perturber le développement du fœtus
Nickel	• Allergie par contact avec la peau et par présence dans la nourriture pourpersonne sensible ; • Composés du nickel sont cancérigènes (groupe A1) pour le nez, poumon
Plomb	• Entraîne l'anémie forte dose ; • Perturbe le système nerveux et les reins ; • Effet mutagène de l'acétate et du phosphate de plomb (expérience animal)
Vanadium	• Effet irritatif à forte dose pour les yeux, le nez, les bronches
Zinc	• Pas d'effet cancérigène du zinc par voie orale ou par inhalation ; • Mais, le chromate de zinc est cancérigène

Dans notre projet nous intéressant juste sur la pollution par : **leplomb, le nickel, le chroume et le cuivre.**

I.5. pollution par le plomb

I.5.1. Introduction :

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart desconcentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activitéshumaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dansl'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion desdéchets solides, y contribuent aussi.

L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition àcourtterme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine **[25].**

I.5.2. Origine

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les rocherséruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure(galène) **[26].** Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate(cérusite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées etles phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubleet de faible mobilité géochimique.

I.5.3.les caractéristiques et propriétés du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, ilest principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes.
Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales. Le plombest rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique etorganique.
Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour formés les selsdu plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve leschlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates **[25].**Quant au plomborganique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétra méthyle et de plombTétra éthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences **[26].**

I.5.4. Caractéristiquephysico-chimiques du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.6

Tableau I.6 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb **[27]**

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 $g.mol^{1-}$
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 $g.cm^{-3}$ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	$[Xe]\ 4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$
Energie de première ionisation	715,4 $kJ.mol^{1-}$
Energie de deuxième ionisation	1450,0 $kJ.mol^{1-}$
Energie de troisième ionisation	3080,7 $kJ.mol^{1-}$
Energie de quatrième ionisation	4082,3 $kJ.mol^{1-}$
Energie de cinquième ionisation	6608 $kJ.mol^{1-}$
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb^{2+}/ Pb) ; -1,5 V (Pb^{4+}/ Pb^{2+})

I.5.5.Corrosion du plomb[21]

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec del'air humide, Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal.

Lorsque de l'eau et de l'oxygène sont tous les deux présents, le plomb métallique est convertien hydroxyde de plomb ($Pb(OH)_2$).

I.5.6. Solubilitédu plomb et des composés de plomb[28]

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales ($20^{o}C$,et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S^{2-}), ou auphosphore sous forme de phosphate (PO_4^{3-}). Sous ces formes, le plomb est extrêmementinsoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acidenitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même quepar l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présencedans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

I.5.7. Spéciationen phase aqueuse

Dans la phase aqueuse, le plomb peut se trouvé soit sous forme d'ions libres (Pb^{2+}) soitsous forme de complexes. Sa concentration dans les eaux naturelles est de l'ordre de 10^{-9}-10^{-8}M. Comme pour l'ensemble des éléments chimiques, sa spéciation en phase aqueuse estfortement contrôlée par les deux paramètres que sont le pH et le potentiel redox ainsi que par le type et la concentration de l'agent complexant présents dans la solution. A cause de soncaractère basique, cet élément ne s'hydrolyse qu'à des pH neutres ou alcalins.

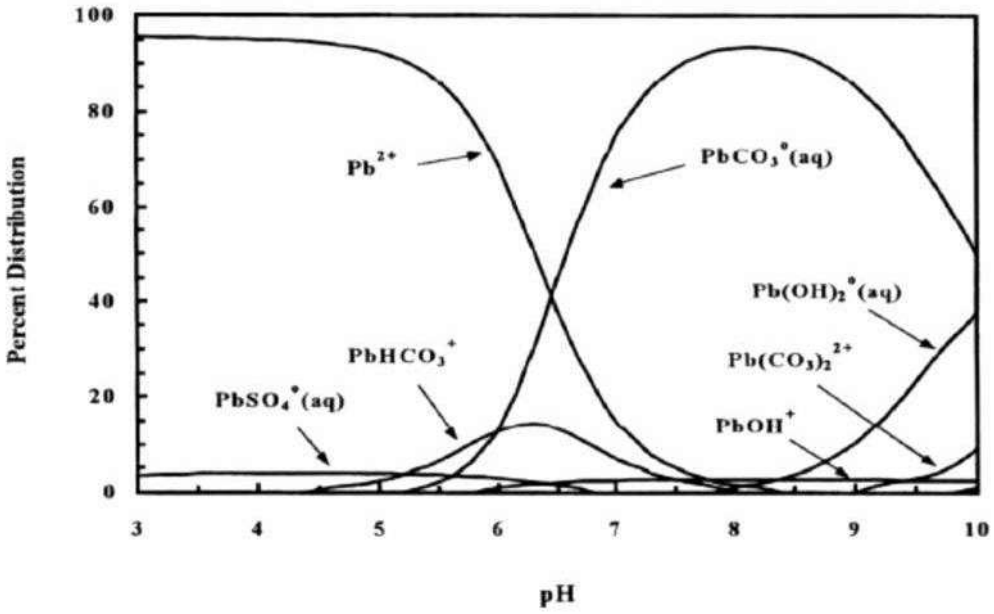


Figure I.3: Distribution des espèces aqueuses du plomb en fonction du pH **[7]**

I.5.8. Les sources du plomb dans l'environnement

I.5.8.1. Lessources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de laBiosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13à16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculéespar le vent sont estiméesentre 540 et 6 000 tonnes/an**.** D'autres processus naturels, commela dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de Sol) et lesfeux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Maisgénéralement,ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dansl'environnement, les émissions atmosphériques naturelle du plomb sont données dans le tableau I.7.

Tableau I.7 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb **[29]**

Sources	**Émissions (en kt/an)**
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

I.5.8.2. Lessources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier
- Industries de la métallurgie
- Raffineries
- Industries chimiques
- Activités minières,
- Déchets industriels l'incinération des déchets.

Tableau I.8 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb **[30]**

Origine des émissionstoutes activités, (en tonnes)				
	1990	**1994**	**1998**	**2002**
Transports	4 108	1 415	806	0
Industries	393	322	357	362
Déchets	(76)	(80)	(73)	-
Métaux ferreux	(258)	(185)	(223)	-

I.5.8.3. Utilisationsindustrielles

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 **[31].**

Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certainsrayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilitéet sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance àla corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pourles toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteriesplomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficacecontre les radiations ou le bruit **[32].**

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries plomb-acide;

- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques etcaoutchoucs) ;
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de laconstruction, notamment pour les toits ;
- Munitions ;
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrieélectronique ;
- Verres et céramiques
- Peintures ;
- Gaines de câbles.

I.5.8.4. Devenir du Pb dans l'environnement

I.5.8.4.1.Pollution atmosphérique par le plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contaminationenvironnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux desurface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent êtretransportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à 'être déposéesvia les précipitations.

Le plomb transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essencesau plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a étécréé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb(chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiairedes fumées d'échappement des voitures **[33].**

Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou leseaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restentdans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle duplomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cyclenaturel du plomb. Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Lesprincipales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et dessulfates**[33].**

I.5.8.4.2. Lacontamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entreles différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques,épandage de boues de stations d'épuration...).

Le plomb étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Eliminé de l'eau soit parmigration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et lesminéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure),ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité deplomb restant en solution sera fonction du pH **[34].**Néanmoins, d'importantes quantités deplomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suitede perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. Enmoyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt**[35].**

I.5.8.4.2.1.Le plomb dans les organismes aquatiques

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Ils souffrent desconséquences d'un empoisonnement au plomb.

Chez les crustacés ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plombsont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb estprésent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoupd'animaux marins plus gros s'en nourrissent**[36].**

I.5.8.4.2.2. Le plomb dans l'eau potable [37]

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateurde plusieurs façons.

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisationsen plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine d'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significative de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé quicomporte 1 % de plomb, les

soudures dites à l'étain, utilisées pour assemblerlesréseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau derobinet est élevée.

I.5.8.4.2.3. Le plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plombsont en moyenne de 32mg.kg^{-1} **[38].** Elle résulte également des retombées atmosphériques etdes rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation decomplexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes defer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique **[39].** du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans leshorizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique etspécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5**[40].**

La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation duplomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plombdans les sols sont donc :

- Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+}et $Pb(OH)^{+}$prédominent dans lasolution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $Pb(OH)_2$,$Pb(OH)^{3-}$et $Pb(OH)_4^{2-}$
- La texture du sol (surtout la teneur en argile),
- La teneur en matière organique.

I.5.8.4.2.3.1. Bioaccumulation du plomb dans les végétaux

Le plomb est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dansles vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme.

Son accumulation depuis le sol est assez limitée **[41].** La quantité de matière organiqueprésente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb parles plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques etbiochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard decroissance **[42].**

La voie aérienne est également une voie d'accumulation du plomb dans les plantes.

I.5.9. La toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peutmême être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et sonexposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmesenceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris ledéveloppement intellectuel et le développement comportemental **[43].**

I.5.9.1. Les voies d'exposition

Le plomb peut pénétrer dans l'organisme humain par trois voies **[44]**

- Par inhalation de vapeur de plomb ou de poussières
- Par ingestion, qu'il s'agisse du plomb d'abord inhalé et ingéré à la suite des processusd'épuration pulmonaire, ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec lespoussières se trouvant sur les mains ou les objets portés à la bouche notamment chezle jeune enfant
- Par voie cutanée, plus rarement.

I.5.9.2. Les sources d'exposition humaine au plomb

➢ **Alimentation**

L'ingestion d'aliments contenant du plomb est une voie d'exposition au plomb :

- Les plantes contaminées par déposition de poussières de plomb ou par le sol,
- Les produits d'origine animale,
- Les produits industriels contaminés lors de la production,
- La consommation d'eau de boisson issue des réseaux de distribution d'eau potable, chargée en plomb lors de son séjour dans des canalisations en plomb (conduite ousoudures).

Une étude de la santé **[44]** a montré que les apports de plomb dus aux aliments varient:

- Entre 6 et 12 (g/j) pour les nourrissons,
- Entre 16 et 33 (g/j) pour les enfants,
- Entre 50 et 100 (g/j) pour les adultes.

- **Poussières**

L'inhalation de poussières fines émises dans l'atmosphère à partir de sources générant duplomb est une voie d'exposition au plomb. Les fumées de cigarettes contiennent également detrès faibles quantités de plomb.

- **Peintures**

Les peintures anciennes peuvent contenir de 5 à 40 % de plomb. L'ingestion d'écailles des peintures déposées par exemple sur le sol en habitat ou en extérieur constitue une voie d'exposition au plomb, et particulièrement pour les enfants. Les poussières de peintures peuvent également être inhalées dans les habitats.

- **Eau potable**

La quantité de plomb dans les sources naturelles d'approvisionnement en eau est très faible. Ilreste que le plomb peut s'introduire dans le réseau d'approvisionnement en eau par lessoudures au plomb de la plomberie, par les branchements d'alimentation faits de plomb ou lestuyaux en plomb des maisons. L'eau est responsable de 50 % des apports en plomb chez le nourrisson**[43].**

I.5.9.3. Règlements et recommandations

La teneur en plomb de l'eau potable est réglementée depuis 1972 par l'OMS, qui avaitalors recommandé une valeur moyenne de 50µg/l. Cette recommandation a été reprise directive européenne de 1980, sous forme de « concentration maximaleadmissible »CMA. En 1993, l'OMS a recommandé une valeur guide de 10 µg/l pour le plombdans les eaux d'alimentation. Cette valeur a été calculée en tenant compte du sous-groupe depopulation le plus sensible c'est à dire les nourrissons afin de protéger tous les autres groupesd'âge.

Cette valeur a été reprise dans la directive européenne 98/83 du Conseil du 3 novembre 1998relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, qui fixe l'objectif de10 µg/l à l'horizon 2013.Ce seuil peut être atteint en fixant les nouvelles exigences dequalité de l'eau d'alimentation, pour abaisser la concentration de plomb dans l'eau à 25µ g/lau lieu de 50µ g/l actuellement. Les concentrations maximales admissibles pour le plombselon les différentes réglementations sont regroupées dans le tableau II.4.s

Tableau I.9: Concentration maximale admissible pour l'eau selon différentes règlementations **[35]**

	Rejet des ICPE	Eau potable	Eau minérale
Plomb (µg/l)	50	10 - 23	10

ICPE Installation classe pour la protection de l'environnement

Les normes des rejets industriels en Algérie fixent La concentration admissible à 0,5 mg/lpour les nouvelles installations et à 1 mg/l pour les anciennes installations.

I.5.9.3. Conclusion

Le plomb a plusieurs utilités industrielles. Nous sommes exposés au plomb dans l'air,le sol, la poussière domestique, par les aliments, par l'eau potable et par certains produits deconsommation. Le plomb est dans l'air en raison des émissions industrielles, des fonderies etdes raffineries. Le plomb peut infiltrer certains systèmes d'eau potable en raison de vieuxtuyaux de plomb ou de soudure au plomb.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même êtremortelle à de fortes doses.

I.6.Le Nickel : [44]

Est un métal blanc bleuâtre ou poudre grise. De forte masse atomique (58.69g/L), de numéro atomique 28 et de masse volumique de 8.9g/cm^3.

C'est un élément dur, malléable et bon conducteur de chaleur et d'électricité. Il est classé comme le 28^{éme} élément le plus abadant dans la croute terrestre. Avec une concentration d'environ 0.008 % en poids.

Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites. Il est présent à de fortes concentration dans les roches-mère ferromagnésiennes ou il substitue partiellement au fer ou au magnésium. Il particulièrement abondant dans les minéraux des roches magmatiques basiques et

ultrabasiques et dans les minéraux de type serpentin. Les principaux minerais de nickel sont : pentlandite [(Fe, Ni) O(OH). nH_2O].

Le nickel est utilisé dans une grande diversité d'application industrielle grâce à son inoxydabilité. Sa grande résistance à un vaste régime de température. Son beau poli et ces qualités comme élément d'alliage. Le nickel est utilisé dans la production d'acier inoxydables et d'acier spéciaux. Il est associé au cuivre, au fer et au manganèse pour fabriquer du monel.Au fer et au chrome pour donner des aciers inoxydables. A l'aluminium au chrome et au soufre pour obtenir l'alumelle. Au cuivre et au zinc pour fabriquer des maillechorts.

Il est également employer dans la production d'alliages non ferreux (pièces de monnaie. Utile ustensiles de cuisine…). Il est utilisé dans les batteries nickel-cadmium et comme catalyseur en chimie organique. Il entre dans la fabrication des pigments minéraux pou métaux et céramique. Il empoiler en solution pour le nickelage électrolytique. Il utilisée comme mordant pour les textiles.

Selon la recommandation de L'OMS (organisation national de la santé, 2004) et la législation française. La concentration limite du nickel dans l'eau potable et de 20 µg/L. l'arrêté du 14/07/1993 par le gouvernement français impose 5mg/L comme norme de rejet industriel.

I.6.1. Effets toxiques du nickel sur la sante humane et sur l'environnement [44]

La toxicité des métaux lourds n'est plus à démontrer. Elle est connue depuis l'antiquité. À une concentration plus élevée que la normal. Les métaux lourds peuvent entrainer des effets graves sur l'être humain et sur l'environnement. Ces effets dépendant de plusieurs facteurs. Dont la concentration des métaux absorbés ainsi que la durée et la fréquence d'exposition.

Le nickel comme la majorité des métaux lourds, et toxique à des concentrations élevées. Il présente des effets néfastes sur le milieu vivant. Le tableau I.10 présente quelques impactes du nickel sur la santé humaine et sur l'environnement, les effets du nickel sur l'environnement sont regroupés dans le tableau I.10.

Tableau I.10 : effet du nickel sur l'environnement **[44].**

Sur les plantes	Sur les poissons	Sur les invertébrée
- Toxique sur la majorité des plants. - Provoque deschangement sur la composition des algues à partir de 2 µg de Ni^{2+}/L.	- réduction de la classification de squelette. - Augmentation d'hématocrite et d'hémoglobine. - Diminution de la capacité de diffusion des ouïes qui donne l'asphyxie. la concentration létal est supérieur à 1mg /L.	- La concentration létale typique est de l'ordre de 0,5 à 20 mg/L et plus, il peut causer une incapacité de régulation osmotique.

I.7. Chrome [45]

Le chrome occupe le 21èmerang dans le classement des éléments par ordre d'abondance dans la croûte terrestre. Sa concentration moyenne dans les roches est de 100 mg/Kg de roche. Il est largement présent dans les roches (jusqu'à 3400 mg/Kg de roche ignée) où il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches : Fe (III) = 0.067 nm et Cr(III) = 0.064 nm). Le chrome (III) remplace le fer(III) ou Al(III) dans d'autres minéraux comme les tourmalines, micas et grenats. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leur couleur : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis. Le tableau I.1 présente les concentrations en chrome rencontrées dans des échantillons référencés de roche et de minéraux, les concentrations moyennes en chrome dans les diffèrent minéraux sont dans le tableau I.11.

Tableau I.11 : concentrations moyennes en chrome dans différent minéraux **[45].**

Minéraux	Péridots	Basaltes	gabbros	Argiles	Micas	Feldspaths	Quartz
[Cr]en ppm	3200/2900	400/300	450	200/150	50	25/5	5

I.7.1. Sourcesd'émission du chrome [45]

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles, et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

I.7.1.1. Les sources naturelles

Les principales sources d'émission naturelles de chrome sont par ordre d'importance **:**

- *Altération et érosions des roches* :

  Environ 50.10^{3} tonnes de chrome/an sont libérés suite à l'altération et l'érosion des roches

- *Émission volcanique* :

  Environ 4.10^{3} tonnes de chrome/an sont rejetés lors des émissions volcaniques.

I.7.1.2. Les sources anthropiques [45]

Le chrome est, le plus souvent, extrait d'un minerai de type oxyde mixte Fe Cr_2O_4 : la chromite. Les utilisations industrielles de ce métal sont nombreuses et conduisent pour certaines à de graves pollutions environnementales.

Les industries qui utilisent le chrome sont multiples. Le chrome est utilisé dans la fabrication des alliages et dans les traitements métalliques contre la corrosion et autres attaques oxydantes depuis la fin du dix-neuvième siècle. Cet élément est également utilisé dans les industries chimiques où il sert de catalyseur dans les synthèses organiques, dans l'industrie des peintures et colorants, dans l'industrie du bois du pétrole, les industries agroalimentaires et dans la production de films photographiques et de cassettes magnétiques. Une autre source importante

de pollution industrielle des eaux naturelles par le chrome est l'industrie de cuir où les sels de chrome trivalent sont largement utilisés comme agent de tannage pour les peaux.

Des stockages inadaptés ou des infrastructures défaillantes sont à l'origine de graves pollutions industrielles. On estime, les rejets anthropiques, dans les différents compartiments de biosphère à:

- 30.10^3 tonnes par an de chrome émis dans l'atmosphère,
- 140.10^3 tonnes par an de chrome rejeté dans les eaux de surface,
- 900.10^3 tonnes par an de chrome rejeté dans les sols.

I.7.2. Toxicité du chrome [45]

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline.

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux. Généralement la mort peut survenir pour des doses comprises entre 100 et 300 mg. Après ingestion, les premiers signes d'une gastro-entérite hémorragique apparaissent, suivis d'une insuffisance hépatocellulaire avec ictère et syndrome de coagulation intercellulaire disséminée.

I.8. Le Cuivre [46]

Le Cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques etparticulièrement de sa conductibilité électrique et thermique.

Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulementsde moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels,dans l'automobile et en chaudronnerie.

Il est présent dans l'environnement, sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée àenviron 70 ppm (30 à 100 ppm).

Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositionsvégétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sourcesnaturelles d'exposition. Dans les eaux, le Cuivre provient pour la majeure partie de l'érosiondes sols par les cours d'eau : 68 % ; de la contamination par le Sulfate de Cuivre : 13 % ; etdes rejets d'eaux usées qui contiennent encore du Cuivre, même après traitement.

Le Cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal (oligo-élément), impliqué dansde nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et lamaturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique denombreuses enzymes et métalloprotéines de structure. Cependant le Cuivre en excès produitdes radicaux libres responsables de lésions cellulaires au niveau de l'ADN et d'organites telsque les mitochondries ou les lysosomes.

I.9. Conclusion

Dans ce chapitre on a fait une étude bibliographique concernant les métaux lourds, leur devenir dans l'environnement et leur toxicité sur l'être vivants .On s'est intéressés à étudierles métaux lourd faisant l'objective de ce mémoire pour bien comprendre leurs importances dans l'usage industriel, leurs couts et leurs toxicités.

Chapitre II

Techniques d'élimination et récupération des métaux lourds

II.1. Introduction

Parmi les types des déchets métallifères, les déchets liquides chargés en métaux lourds sont les plus dangereux vu que l'eau entre dans la composition de toute entité, vivante ou non constitue ainsi une matrice pouvant transporter ces polluants un peu partout. Aussi est-il clair que l'industrie soit responsable de la quasi-totalité des rejets des métaux lourd dans l'eau. Tel objectif est devenu possible grâce aux techniques d'élimination et de récupération des métaux lourds dans l'eau.

Dès les années 70, les techniques de récupération des métaux en solution ont pris un essor important par suite de la parution des premiers textes réglementaire. peter et *k*u (1985), tels(1987), Crine et *Al.*(1988), Lankford(1990), Verma et *Al*(1993) ainsi que Peter et *Sham*(1993) ont recensé et analysée ces diverses techniques regrouper en quatre grands domaines :**[47]**

- Les procédés de transfert liquide-solide ;
- Les procédés de transfert liquide-liquide ;
- Les procédés de transfert membranaire ;
- Les procédés biologiques.

II.2. Procédés de transfert liquide-solide

Ces procédés sont basés sur des mécanismes physico-chimiques de transfert du métal sous formes solubilisée vers une phase solide. La récupération finale du métal implique alors des opérations parfois complexes de décantation, flottation et filtration (Benefieled et *Morgan* 1999). D'une façon générale, ces procédés de transfert liquide-solide sont relativement mal adaptés à un recyclage continu des métaux, mais ils ont, par contre l'avantage d'être assez simple à conduire. Les travaux actuels visent à étendre leur possibilités vers les concentrations résiduelles en métaux les plus faibles possible de façon à satisfaire les spécifications d'épuration des eaux usées de plus en plus exigeantes.**[47]**

II.2.1. La précipitation

La précipitation consiste à une transformation de composées métalliques fortement dissociés (sels en solution) en composée très peu solubles qui peuvent être récupérer par des techniques classiques de séparation liquide-solide (Benefieled et *Morgan* 1999) tels que la filtration, la sédimentation ou encoure la flottation. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates ou de phosphates (Levasseur et*Al*,

2005). Ce qui nécessite, l'ajoute d'un réactif de précipitation afin de réaliser la transformation chimique souhaitée.**[47]**

II.2.1.1. Précipitation aux hydroxydes

Selon, Levasseur et *Al*, (2005) la technique la plus couramment utilisée pour récupérer des métaux en solution (cd, Cr, Cu, HG, NI, PB, SN, ZN) consiste à précipiter les hydroxydes métallique très peu solubles selon la réaction générale ;**[47]**

$$M^{n+} + nOH^- \longrightarrow M(OH)_n\downarrow \qquad (1)$$

La concentration résiduelle théorique sous un ph de 10 et le produit de solubilité de quelque hydroxyde d'après Charlot sont mentionné dans le tableau II.1

Tableau II-1 : produits de solubilité de quelque hydroxyde métallique d'après charlot, concentration résiduelles théorique sous un ph de 10. **[47]**

composées	PK_{OH}	Concentration résiduelle (ppm)
$Cd(OH)_2$	14.03	$5.6.10^{2-}$
$CO(OH)_2$	15.0	$5.9.10^{2-}$
$Fe(OH)_2$	16.3	$2.7.10^{4-}$
$Ni(OH)_2$	15.1	$4.4.10^{3-}$
$Pb(OH)_2$	19.8	$3.0.10^{7-}$
$Zn(OH)_2$	16.1	$5.0.10^{4-}$

La quantité résiduelle en métal M^{n+} en solution est déterminée par le produit de solubilité PK_{OH} (tableau II-3).

$$[M^{n+}][OH^-]^n = 10^{-PK_{OH}} \qquad (2)$$

$[M^{n+}]$ et $[OH^-]$ sont les concentrations résiduelles des ions M^{n+} et OH^- respectivement pour les solutions diluées.

Dans la pratique, le phénomène est beaucoup plus complexées des écarts très importants peuvent être observés entre la réalité industrielle et les estimations du tableau I-3.

Inconvénients :

- Les procédés doivent être suivis par un traitement de finition.
- Génèrent beaucoup plus de boue.

Toutefois, ce procédé est largement utilisé industriellement et il servira de base de comparaison vis-à-vis des autres techniques de traitement des effluents liquides (Mirbagheriet *Hosseini*, 2004).

II.2.1.2.Précipitation aux carbonates[47]

Selon Levasseur et*Al.* (2005) en présence de carbonates, la plupart des métaux (Cd,Cr, Ni, Pb, Zn) forment des sels très peu solubles selon la réaction :

$$M^{2+} + CO_3^{-2} \longrightarrow MCO_3 \downarrow \qquad (3)$$

La solubilité des carbonates métalliques est donnée par leur produit de solubilité pK_{CO_3}(tableau I-4)

$$[M^{2+}][CO_3] = 10^{-PK}{}_{CO3} \qquad (4)$$

$[M^{2+}]$ et $[CO_3^{-2}]$ sont les concentrations résiduelles de M^{2+} et CO_3^{-2} respectivement pour les solutions diluées.

La comparaison du tableau I-4 avec le tableau I-3 montre que la solubilité des carbonates est largement inférieure à celle des hydroxydes.

En fait, l'acide carbonique est un acide faible dont la dissociation en CO_3^{-2} est loin .d'être complète dans la gamme de pH utilisée en précipitation aux carbonates (Levasseur et *Al.* 2005). C'est essentiellement laforme $HCO3^-$qui prédomine entre pH7,5 et 9,5.

L'influence du pH est donc prépondérante.**[47]**

La carbonatation permet en général d'obtenir une précipitation similaire à celle des hydroxydes tout en travaillant à un pH inférieur (9 au lieu de 10) (Baltpurvins et *Al* 1996a).

En pratique, elle permet de travailler dans une fourchette de pH de 8 à9 et d'éviter ainsi une redissolution de certains métaux par excès de basicité.**[47]**

Le produit de solubilité de quelques carbonates métallique d'après Charlot et la concentration résiduelle théorique sous un ph de 9 sontregroupés dans le tableau II.2

Tableau II-2 : produit de solubilité de quelques carbonates métallique d'après Charlot et concentration résiduelles théorique sous un ph de 9 (carbonates de 0.1 mol/L)**[47]**

composés	PK_{CO3}	Concentration résiduelles (ppm)
$CdCO_3$	11 ,21	$1,37.10^{-3}$
Hg_2CO_3	6,44	$1,70.10^{-2}$
$MnCO_3$	10,65	$2,45.10^{-5}$
$NiCO_3$	6,85	1,64
$PbCO_3$	12,84	$5,96.10^{-6}$
$ZnCO_3$	9,92	$1,55.10^{-3}$

Inconvénient :

- variabilité de la solubilité des carbonates d'un métal à l'autre ;
- faible élimination du nickel en raison de la valeur assez élevée de la solubilité de carbonate de nickel.

II.2.2. Cémentation

La cémentation ou dépôt oxydo-réducteur est une application particulière des réactions chimiques d'oxydoréduction. Un corps métallique noble, oxydé et dissous, est réduit par un autre corps métallique ajouté à la solution se forme de suspension (Ku et *Chen*, 1992). **[47]**

Inconvénient :

- la technique ne permet pas d'atteindre à elle seul la norme des rejets (Leclerc et *Al.* 1993).

II.2.3. L'échanged'ions

Selon, Dabraowski et *Al.* (2004) ce procédé est surtout utilisé pour les eaux métallifères originaires des traitements métalliques de surface. Tel que la galvanoplastie qui produits des eaux chargées en cyanure, en cuivre, en nickel ou en cadmium ; ou originaire des industries électronique et photographique chargées en or ou en argent. Un échangeur d'ions est une résine ou matrice comportant à sa surface des ions déplaçable de même charge que l'ion que l'on désire éliminer.**[47]**

Les résines échangeuse d'ions constituées d'une matrice polymérique (polystyrène ou polyacrylate) sur laquelle sont greffées des groupements fonctionnels (Schmidt et al. 1993). Ce sont ces groupements fonctionnels qui définissent le caractère de la résine et son affinité pour tel ou tel ion (Mondal et *Das*, 2004). On distingue ainsi les fonctions :**[47]**

-SO_3^- qui caractérise une résine cationique fortement acide ;
-CO_2^- qui caractérise une résine cationique faiblement acide ;
-NR_3^+qui caractérise une résine anionique fortement basique ;
-NR2H+ et NRH2+ qui caractérise une résine anionique faiblement basique.

Le transfert des ions présents en solution vers la résine résulte d'un échange avec des cations Na^+ ou H^+ (pour une résine cationique) ou des anions cl^- ou OH^- (pour une résine anionique) (Juang et *Al.*2003). Ces résines sont utilisées comme des procédés finisseur située en aval d'opérations de dégrossissement tel que la précipitation (Lin et *Al.*2000).**[47]**

Ainsi, les seules résines capables de réaliser une élimination sélective des métaux lourds sont des résines chélatentes qui, par leur groupement fonctionnel complexes, présentent une affinité particulière vis-à-vis de ces métaux (Mazidji et *Al.*1992), (Schmidt et *Al.*1993) et (Uchiumi et *Al.*1993)**[47],** et la capacité de fixation de quelques résines échangeuse d'ions montré dans le tableau II.3.

Tableau II-3 : Capacité de fixation de quelques résines échangeuse d'ions (Rohricht et *Al.*1990). **[47]**

Résines	Métal	Capacité (g/kg)(mol/kg)	Concentration (mol/L)	Référence
Lewatit	Hg	350-570/2.8	$2,5.10^{-4}$	Gotzelmann
Lewatit	Ni	165/2.8	$1,5.10^{-3}$	Kauczor
Lewatit	Cu	54-180/2.8	-	Kauczor
Doulite ES346	Cu	110/1.75	$8,0.10^{-3}$	Loureiro et al

Inconvénients :

Selon, Mondal et *Das* (2004) ; Juang et *Al.* (2003) ; Schmidt et *Al.* (1993) et Lin et *Al.* (2000) leur utilisation est limitées par : **[47]**

- la présence de matière organique telle que les phénols qui peuvent empoisonner la résine ;
- la compétition entre différents cations : les métaux lourds et les alcalinoterreux ;

- la présence de métaux lourds se forme anionique (arséniates, arsénites,…..) ou sous forme complexé ;
- la présence de métaux tels le mercure et le cadmium qui sont par la suit sont difficile de récupérer sélectivement et simultanément.

II.2.4. L'électrolyse

L'électrolyse sert à récupérer un métal à partir de sa solution ionique. Une celluleélectrolytique comporte deux électrodes plongées dans la solution métallique, caractérisée par sa conductivité ionique. Si l'on applique aux bornes de cet ensemble une déférence de potentiel, la dissociation des ions permet le passage d'un courant électrique (Laforest et *Al.*2007)**[47],** l'électrolyse est illustrer dans la figure II.1.

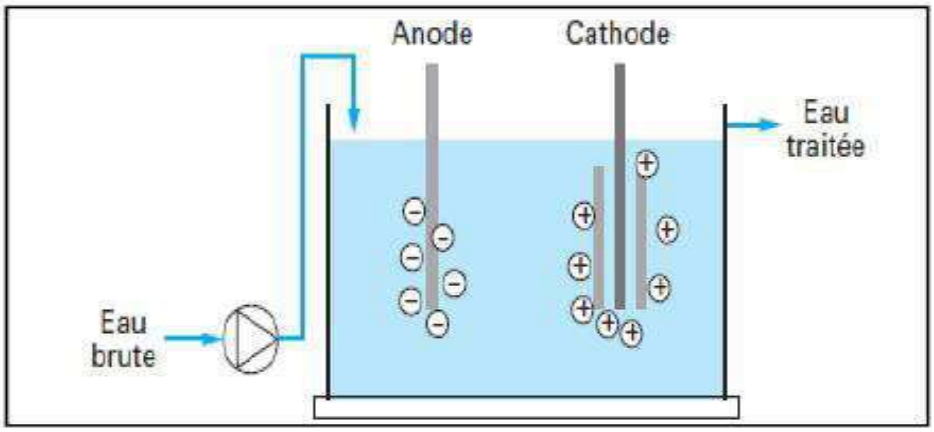


Figure II-1 : schéma d'une cellule électrolytique simple. (Andrés et *Al.*2007)

Une fois arrivés en cathodes, les cations métallique sont réduits en gagnent des électrons, et forment ainsi des dépôts métallique solides (Andrés et *Al.*2007)**[47]**

$$M^{n+} + ne^- \longrightarrow M^0 \qquad (5)$$

Souvent la solution métallique à traiter contient des impuretés se forme d'électrolytes, causant ainsi une séparation efficace et donc un mauvaise rendement du procédé simple (Djdidi et *Al.*2005).**[47]**

Pour surmonter ce problème en associe parfois à la cellule d'électrolyse une membrane permsélective ne permettent le passage que des ions métallique désirés (Meunier et *Al.*2004). **[47]**

En fin, il est important de signaler que cette technique ne permet pas d'atteindre des normes de rejets imposés par la réglementation ; mais elle reste un complément pour des techniques plus efficaces (Lai et *Lin.*2006).**[47]**

II.2.5. L'adsorption

L'élimination des métaux dissous dans l'eau par adsorption requière la mise en contacte d'un matériau adsorbant avec les ions en solution ou adsorbat ; au bout d'un certain temps de contacte l'adsorbant retient à sa surface des ions métalliques ; la rétention est assurer par différents mécanismes selon la nature du matériau : échange ioniques, complication ou encore précipitation à la surface (Wingenfelder et*Al.*2005).**[47]**

Les adsorbants utilisés industriellement pour l'adsorption des métaux lourds sont : le charbon actif, les oxydes et hydroxydes métalliques (alumines activée, oxyde de fer, hydroxydes d'aluminium,….), ainsi que certain zéolites (Inglezakis&Grigoropoulou, 2004).**[47]**

Le recours à la biosorption ces dernières années est de plus en plus marqué. Il s'agit d'une adsorption sur des supports d'origines biologiques (biomasse ou bio polymères). Les nombreuses études faites dans les domaines sont favorisées par les bonnes capacités épuratoires, le faible cout, et la biodisponibilité desbiosorbants(Demirbas, 2008).**[47]**

II.2.6. La coagulation-floculation

Selon,Crini et *Al.*(2009) dans des eaux turbides, les colloïdes et particules forment entre elle et avec l'eau un système très stable grâce à des forces attractive et répulsive en équilibre. La déstabilisation de ce système est possible par l'ajoute d'un coagulant, substance chimique qui permet le changement du continu en électrolyse du système le rendent, ainsi instable. Cette instabilité engendre l'agrégation des particules ou colloïdes en formant des flocs facilement et rapidement décantable.**[47]**

Le procédé de coagulation floculation est inspiré du phénomène décrit ci-dessus. Il utilisée afin de piéger les matières en suspensions (colloïdales ou particulaire) d'une eau pour qu'elles puissent y être séparées mécaniquement par une simple décantation.

Les coagulants généralement utilisées sont des sels métalliques de fer ou d'aluminium, qui permettent de neutralisées des charges de surfaces des matières en suspension, et donc de déstabiliser le système. Parfois on a recours à des additifs tels que l'alumine activée ou certaine

argile, qui améliorent l'agglomération des particules positivement ou négativement chargées. sontaussi utiliser des polymères organique, poly-ioniques ou neutres comme floculant à l'exemple de l'amidon ou du chitosane (Roussy et *Al.*2005).**[47]**

En ce qui concerne la pollution métallique, ce procédé permet souvent d'éliminer les formes précipitées des métaux, ou celles liés aux matières en suspension en s'adsorbant sur les solides floculés (Bradl, 2005). **[47]**

II.3. Procédés de transfert liquide-liquide

II.3.1. Extraction par solvant

Selon Silva et *Al.* (2005) l'extraction par solvant, est une technique très employée en hydrométallurgie.

- **Les membranes liquides**

Les techniques de séparation par membrane liquide sont issues du domaine de l'extraction par solvant (Silva et *Al.* 2005). Comme la pluparts de ces procédés, il s'agit donc, à nouveau, de technique de concentration et de recyclage et nom de technique d'épuration d'eaux usées. Un procédé à membrane liquide est fondamentalement constitué de trois phases liquides (Draxler et *Al.*1987).**[47]**

- une première phase aqueuse que constitue l'eau dont on veut extraire les métaux ;
- une second phase aqueuse présentent une plus grande affinité pour les métaux (par exemple contenant des échangeurs d'ions liquides) et vers laquelle le transfert des cations métalliques va s'effectuer ;
- une phase organique insoluble dans l'eau et assurant la séparation entre les deux phases aqueuse.

II.4.Procédé de transferts membranaires

Ces techniques mettent en œuvre un transfert liquide-liquide au travers d'une membrane.moyennant certaines précautions, le métal accumulé dans la phase liquide réceptrice peut être recyclé, tel quel, en continu dans le procédé (Belkhouche et *Al.*2005). Lestechniquesd'échange membranaires sont relativement jeunes. Leur développement industriel est cependant très rapide sous le double de l'essor pris par les technologies propre et de l'amélioration constante de la qualité des membranes.**[47]**

Selon Maurel (1975), la membrane joue un rôle important, car elle assure à la fois la séparation physique des deux phases liquides et le contrôle du transfert liquide sélective des métaux entre ces deux phase.**[47]**

Selon Ben Frarés et *Al.* (2005) ; Dipalma et *Al.* (2003) et Lin et *Al.* (2004) les techniques d'échange membranaire se différencient par la nature et la sélectivité de la membrane mais aussi par la nature du potentiel moteur qui assure le transfert liquide-liquide :**[47]**

- ***La filtration classique*** dont l'échelle caractéristique est comprise entre 10µm et plusieurs centaines de µm (particules solide obtenue, par exemple, par coagulation-floculation) ;
- ***La microfiltration*** dont l'échelle caractéristique et comprise entre 0,1 et 10µm (particules colloïdales) ;
- ***L'ultrafiltration***dont l'échelle caractéristique et comprise entre 10^{-3} et 0,1µm (molécule de poids moléculaire élevé) ;
- ***La filtration à l'échelle moléculaire*** **(osmose inverse, dialyse,…)** dont les échelles caractéristiques se situent toutes en dessous d'en 10^{-3} µm (10Å) (Andrés et *Al.*2007).

II.5. Procédés biologiques

II.5.1.La bioremédiation

La bioremédiation est assimilé à toute technique utilisant les organismes vivants pour épurer des eaux chargé en métaux lourd : parmi ces techniques on peut citer :

a) La biosorption : elle implique la participation de la biomasse (vivante ou nom) dans le piégeage des métaux lourd (Couillard et *Mercier.* 1992). Les mécanismes pouvant être impliqués, en plus de l'adsorption en surface sont : **[47]**

- ***Accumulation intracellulaire* :** elle se fait grâce au transport, à travers la paroi et la membrane plasmique, des métaux et métalloïdes nom essentielles pour la bactérie vers le milieu intracellulaire, ou ils sont neutralisés en composés organométalliques par des ligands comme les métallothionéines (Kim et *Kang.* 2006).
- ***Bio-précipitation* :** c'est une précipitation des métaux en solution à l'aide de métabolites anioniques produits par le métabolisme de certains microorganismes. Une bactérie du genre *Citrobactersp.* Est capable d'accumuler de grands volumes d'uranium, de nickel, et de zirconium par formation de phosphate métalliques (Kim &*Kang.* 2006).

➢ ***Interaction extracellulaire*** **:** dans ce cas, le microorganisme produit à l'extérieur de la cellule, des Substances Polymériques Extracellulaire (EPS)caractérisés par leur haut poids moléculaires et leur charge négatives qu'ils portent. Ces polymères poly anioniques possèdent ainsi une bonne affinité aux métaux lourds tels que le plomb, le cadmium et le zinc permettant ainsi leur fixation dans la matrice exo-polymériques (Pal et *Paul.* 2008).

b) La photoremédiation : elle est définie comme étant la dépollution de sites ou d'eaux chargé en contaminants, ici, métallique en les éliminant complètement ou en les rendant inoffensif. Cette technologie est utilisée beaucoup plus pour restituer des sols pollués, mais aussi pour décontaminer certains lacs ou marécages (Peng et *Al.* 2009).**[47]**

À la fin des procédés d'élimination liquide-solide déjà cités au début de ce chapitre, la méthode de séparation par adsorption a été largement utilisée notamment dans le traitement des effluents liquide contaminé par des métaux lourds.

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes , elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variées, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques **[48].**

II.6. Le procédé d'adsorption

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par **KAYSER** en 1881, pour différencier entre condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, le processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme large « sorption » a été proposé en 1909 par **Mc. BAIN ;** il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption **[49].**

II.6.1. Définition

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées ***adsorbats,*** viennent se fixer sur la surface d'un solide appelé un ***adsorbant***. On désigne par la surface du solide, les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et de cavité à l'intérieur de l'adsorbant **[48]**.

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des

adsorbants et les molécules adsorbées **[48]**, le phénomène d'adsorption est illustrer dans la figure II.2

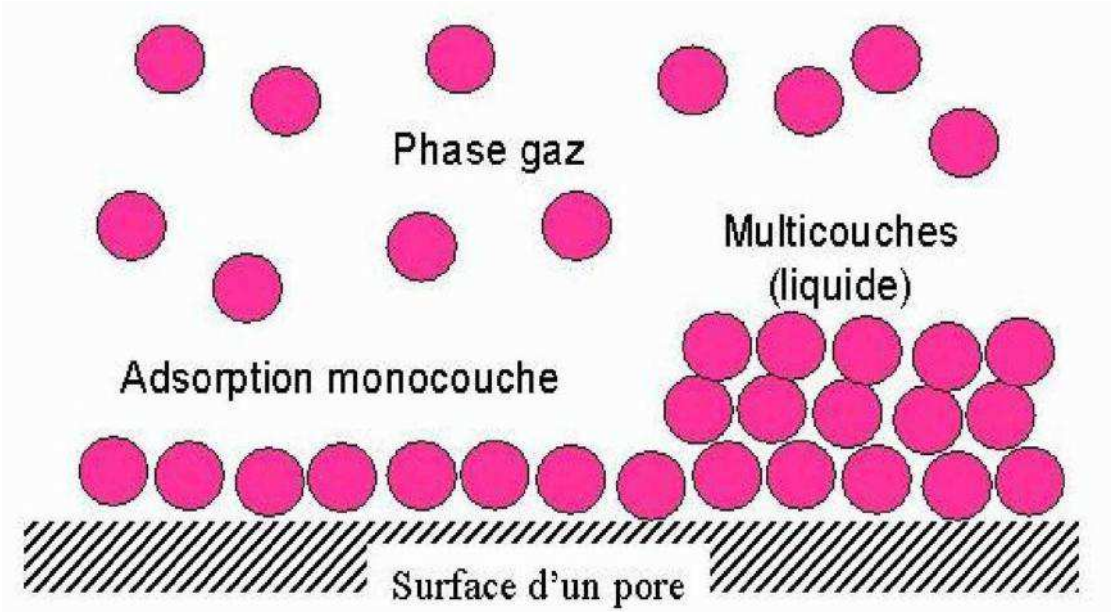


Figure II.2 Phénomène d'adsorption **[50]**

II.6.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption :

- Adsorption physique ou physisorption ;
- Adsorption chimique ou chimisorption.

➢ **Adsorption physique** (ou physisorption) :

Elle est due à la force électrostatique entre les molécules du soluté et la surface du solide. il peut s'agir :

- d'interaction ou de répulsion entre espèces chargées,
- d'interaction entre dipôles
- d'interaction de type Van Der Waals
- des liaisons hydrogène.

La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification desmoléculesadsorbées**.[51]**

- **Adsorption chimique** (ou chimisorption) :

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou électrostatiques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumuléessur plus d'une monocouche (couche d'une molécule d'épaisseur). **[52]**

I.6.3. Cinétique d'adsorption

la connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale dans une opération industrielle fondée sur le phénomène de l'adsorption et pour connaitre des facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes. **[53]**

1-Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté(molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

2-Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluideremplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

3- Diffusion de surface Pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant, le mécanisme de transport des adsorbats au sein d'un grain est illustrer dans la figure II.3.

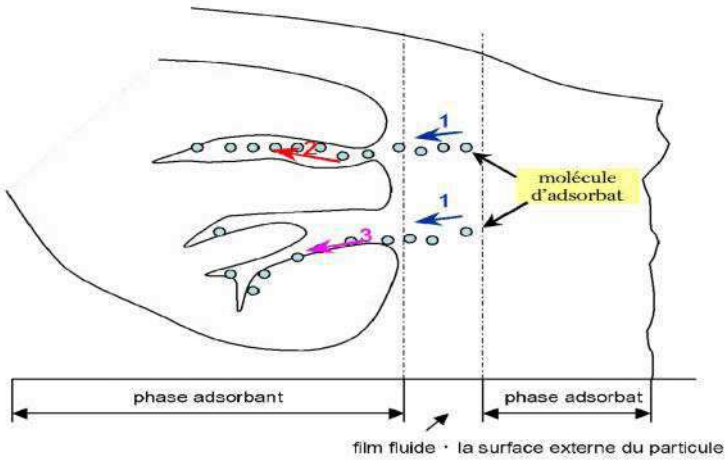


Figure II.3: Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain :
1- diffusion externe, 2- diffusion interne (dans les pores), 3- diffusion de surface.

II.6.4. Isothermes d'adsorption

II.6.4.1. Adsorption à l'interface solide-gaz

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide. La présentation la plus utilisée de l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La grande majorité des isothermes peut être classée en cinq types selon leur allure. Il est néanmoins possible de trouver des variantes à chaque type d'isotherme ou des isothermes représentant des combinaisons d'isothermes de type classique **[54],** ils sont mentionner dans la figure II.4.

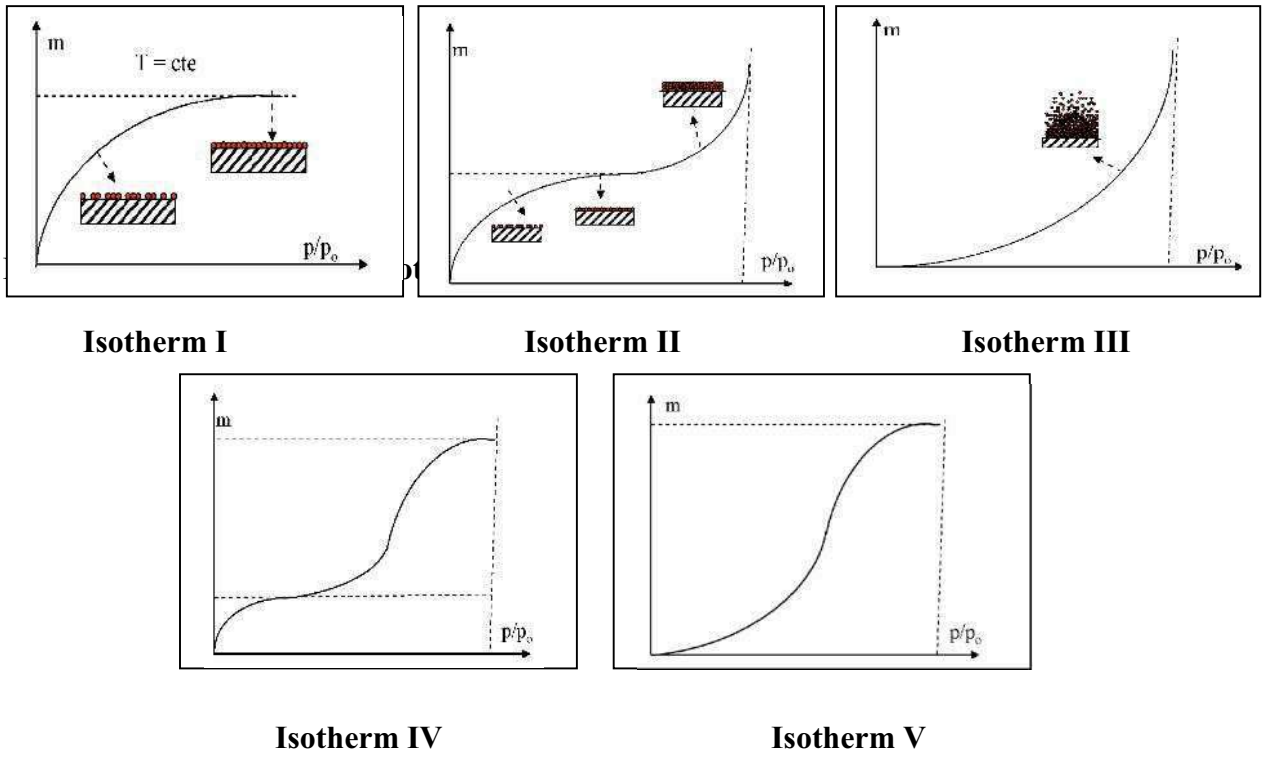


Figure II.4 : Classification des isothermes selon Brunauer et *Al* **[55]**

x = P / Po; P : pression à l'équilibre; Po : pression de vapeur saturante;

m : masse de produit adsorbé par unité de matériau sorbant.

- Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ouCorrespondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume àdisposition est totalement remplie. Cette isotherme traduit une interaction relativementforte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

- Les isothermes de type II, correspondent en général à l'adsorptionmulticouche sur des surfaces non microporeuses. Ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

- Les isothermes de type III Cette isotherme est relativement rares elle indique laformation des couches poly moléculaires dès le début de l'adsorption. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes.
- Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isothermede type II (adsorption forte, mais limitée). Les isothermes de type IV présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

- Les isothermes de type V reflètent une forte interaction entre les adsorbats. Deplus, l'existence d'une hystérésis au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

II.6.4.2 Isotherme d'Adsorption à l'interface solide liquide

II.6.4.2.1Adsorption à l'interface solide liquide [56]

L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition du mélange solvant soluté à la surface de l'adsorbant. L'adsorption à l'interface solide liquide peut être vue de deux façons différentes :

- L'adsorption est essentiellement confinée à une monocouche au-dessous de la surface.Ce cas est analogue à la chimisorption de gaz ; mais contrairement à la chimisorption, la chaleur d'adsorption des corps dissous est beaucoup plus faible que la chaleur d'adsorption de la chimisorption.

- L'adsorption se fait en multicouche. La couche interfaciale est formée de 20 à 25monocouches empilées.

II.6.4.2.2. Adsorption sur Solides Poreux [57]

Les propriétés d'adsorption des matériaux poreux reposent sur la présence de pores dedimension moléculaire qui exercent sur toutes molécules situées dans leur environnement une attraction dont la force dépend entre autres de la taille des pores, de leur géométrie, de leur connectivité mais aussi du nombre et de la nature des sites actifs présents à leur surface.

Certains adsorbants ont la surface des pores qui est en plus fonctionnalisée par des groupements hydroxyles permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres adsorbants possèdent une structure ionique qui conduit à la présence de champ électrique intense dans les pores.

Ces propriétés remarquables en fait des candidats potentiels pour le piégeage et la séparation des fluides, avec des applications multiples dans de nombreux domaines tels que la protection de l'environnement, la pétrochimie.

II.6.4.2.3. Adsorption en mode statique

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

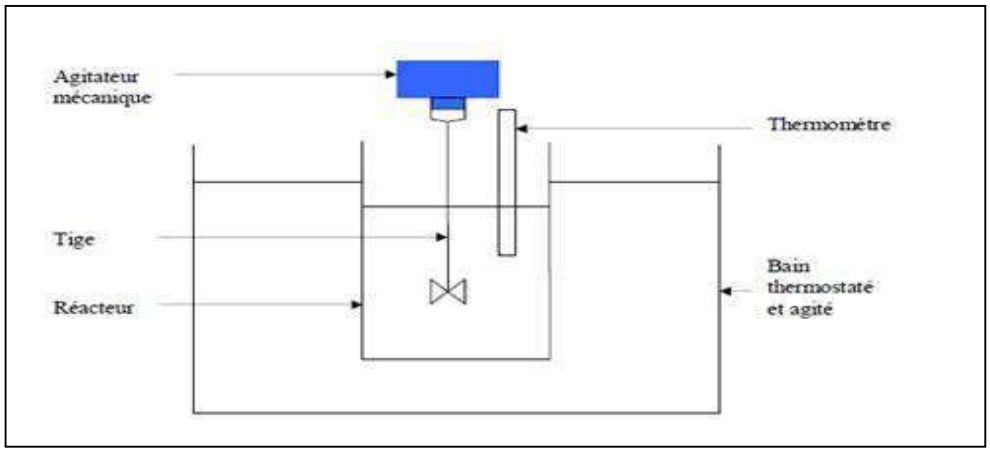


Figure II.5: Réacteur statique agité et thermostat **[58]**

II.6.3 Domaines d'application d'adsorption

Il existe actuellement un certain nombre de procédés de biosorption faisant appel au recyclage ou à la valorisation de biomasse variée. Ces résidus proviennent le plus souvent de la fermentation industrielle destinée à produire des antibiotiques, des enzymes, des vitamines ou des acides organiques, leur usage de la décontamination des effluents s'avère particulièrement fiable car le biosorbant peut être très sélectif et facilement régénérable. Il est souvent recommandé dans les domaines d'application suivants **[59]** :

- Détoxication des eaux usées contaminées par les solutés métalliques.
- Décontamination des eaux usées radioactive.
- Récupération des métaux précieux en solutions très diluée.
- Récupération des métaux dans les solutions de traitement des minerais.

Les procédés de traitements des effluents industriels par biosorption présentent un certain nombre d'avantages qu'on ne retrouve pas systématiquement dans les procédés conventionnel. On peut les énumérer comme suit **[60].**

- La capacité d'adsorber et de concentrer les métaux présents e très faibles concentrations (<1mg/l) dans les solutions.
- La capacité d'adsorber sélectivement un soluté métallique tout en laissant les autres en solution.
- La capacité d'éliminer les métaux en solution en présence de contaminants organiques ou de concentrations élevées en sels de calcium, de magnésium, de potassium ou de sodium.
- Récupération aisée des espèces adsorbées et possibilité de recycler le biosorbant

Techniquement, le procédé de biosorption peut aussi bien être utilisé en discontinu, en lit fixe ou en lit fluidisé. La récupération des espèces adsorbées se fait par élution en utilisant un agent acide ou encore par incinération. Cette dernière à été déjà employée comme méthode de récupération et de concentration des métaux tels que l'uranium, l'or et l'argent. Elle est préconisée seulement pour la récupération de métaux à haute valeur stratégique car dans ce cas le biosorbant est détruit **[60].**

II.6.4 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [**61**].Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de *Brunauer*, *Emmett* et *Teller*). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouches. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouches.

II.6.4.1. Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir **[62]** permet de rendre compte d'isotherme de type I del'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autresespèces déjà adsorbées sur des sites voisins ;

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Qe = Qm\ [KL.Ce / (1+ KL.Ce)] \qquad (1.1)$$

Avec

Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Qm : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

KL : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_L Ce$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra : $Qe = Qm.\ K_L Ce$.

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L Ce$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q tend vers Qm. La linéarisation de l'équation donne

$$Ce /Qe = [1/ Qm].\ Ce + 1/ (KL .Qm) \qquad (I.2)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente **1/ Q_m**et d'ordonnée à l'origine **1/ (K_L .Q_m)**

II.6.4.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Qe = K_F \times Ce^{1/n} \qquad (1.3)$$

Avec

Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

1/n : constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\log Qe = \log KF + 1/n \log Ce \qquad (1.4)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de 1/n et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de 1/n, diffèrent les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

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

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant **[13 ; 10].**

II.6.4.3 le modèle de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement; cette linéarité **[64]** peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\Theta = Qe/Qm = (RT)/(\Delta Q).\ Ln\ K_0\ .\ Ce \qquad (1.5)$$

Avec:

Θ: Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

Ce : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Qe : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Qm : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Qe = [Qm\ (RT/\Delta\ Q)].\ ln\ Ce + [Qm\ (RT/\ \Delta Q)]\ ln\ K_0 \qquad (1.6)$$

En traçant Qe = f (lnCe), on obtient une droite dont la pente et l'ordonné à l'origine permettent de déterminer La chaleur d'adsorption Δ Q et la constante d'équilibre K_0.

II.6.4.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont lesinitiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouches et rend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendant les uns des autres **[65].**

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$Qe = a\ C\ X0\ /\ (Cs - C)\ [1 + (a - 1)\ C/Cs] \qquad (1.7)$$

Avec

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

Cs : concentration de saturation

a : constante déterminé empiriquement.

II.6.5. Les grands types d'adsorbants « physiques » [66]

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles activées.

- **Les charbons actifs**

Les charbons actifs sont préparés par pyrolyse d'une matière contenant du carbone, charbon ou matériau végétal, pour conduire à un charbon de bois qui est ensuite oxydé par la vapeur d'eau dans des conditions contrôlées pour créer une structure microporeuse. Il existe plusieurs centaines de qualités de charbons actifs, suivant le précurseur et les conditions de traitement. On peut aussi trouver des charbons actifs dits « chimiques », car activés à chaud en présence d'agents chimiques déshydratants, acide phosphorique ou chlorure de zinc. Les charbons actifs sont des adsorbants organophiles amorphes. Leur structure n'est donc pas régulière, contrairement à un cristal. Cette structure amorphe se traduit par une répartition continue de taille de pores dont l'étalement (l'écart entre les plus petites et les plus grandes valeurs) peut atteindre plusieurs ordres de grandeur, la microstructure du charbon actif est montrer dans la figure II.6.

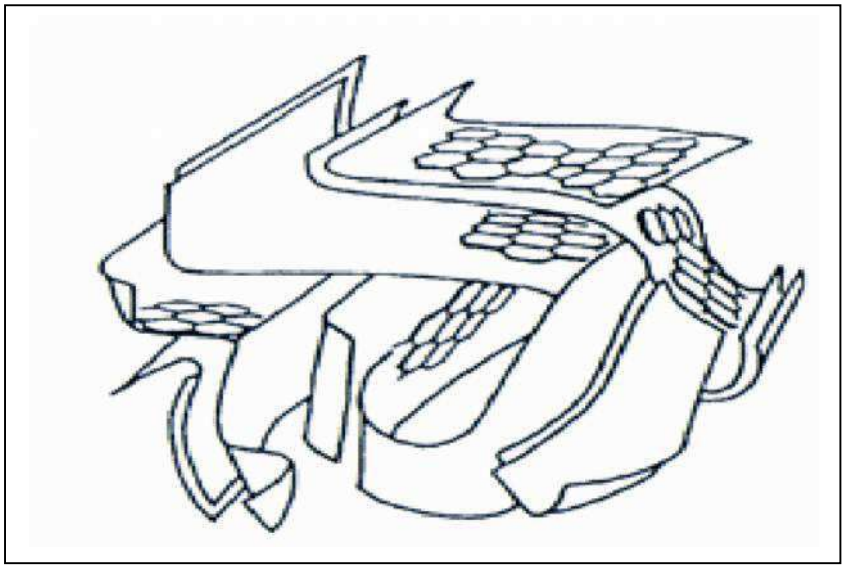


Figure II.6 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif **[23]**

- **Les zéolithes**

Les zéolithes sont des alumino-silicates cristallisés microporeux de formule globale (AlO_2M, $nSiO_2$) où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Il existe plus de 100 espèces de zéolithes, différant par la valeur de n et la structure cristallographique. La présence de cations dans les micropores génère des champs électriques de l'ordre de $10^{10} V.m^{-1}$, ce qui fait de ces corps de puissants adsorbants polaires.

- **Les alumines activées**

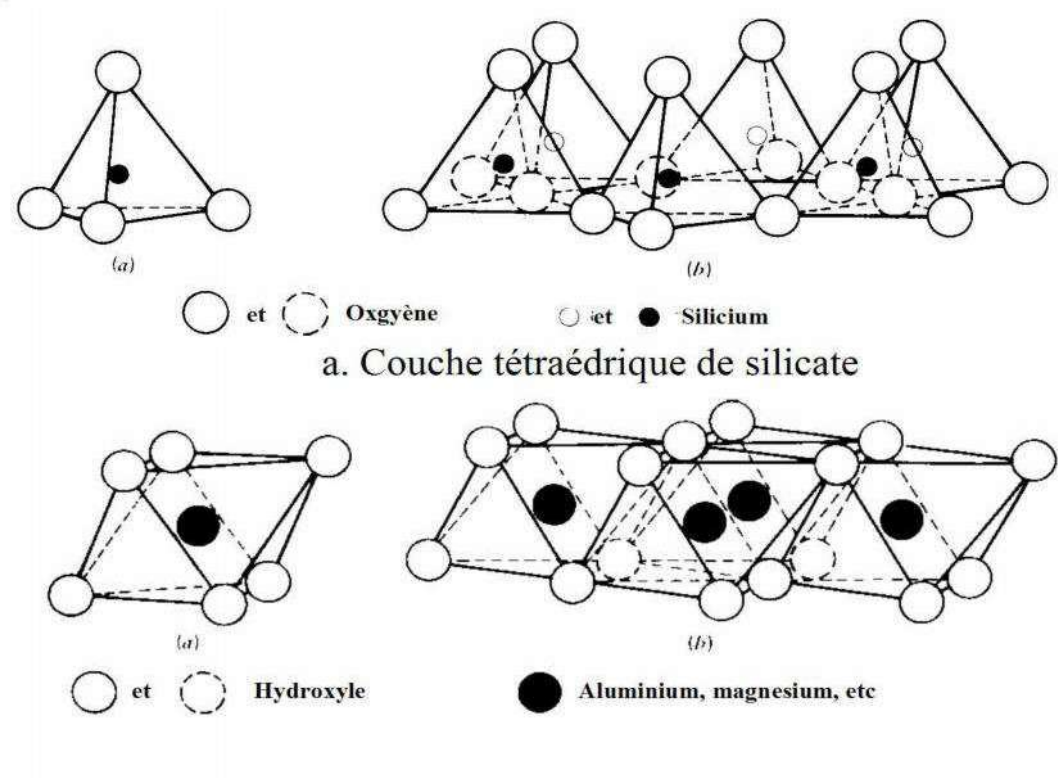
Les alumines activées sont obtenues par thermolyse flash du trihydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$qui conduit à un produit de composition approximative Al_2O_3, 0.5 H_2O, possédant une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau. La surface des pores est couverte de groupements Al-OH, et l'adsorption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

- **Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de $Si(OH)_4$en phase aqueuse, obtenu paracidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules (20 à 100 nm), appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue ne tarde pas à polymériser, ce qui conduit à un gel qui conserve sa structure après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH conduisent à des liaisons hydrogène. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et les macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

- **Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage, les deux structures élémentaires des feuillets d'argiles sont dans la figure II.7.



b. Arrangement octaédrique de la couche d'hydroxyde d'aluminium ou de magnésium

Figure II.7 : Les deux structures élémentaires des feuillets d'argiles **[3]**

II.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons cité les différentes méthodes d'élimination des métaux lourds et de discuter leurs inconvénients. Ensuite, définir l'adsorption comme étant une réaction de surface et pouvoir différencier entre la physisorption et la chimio sorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption.

Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs, les bentonites et les alumines activées. Nous tenons à dire à ce stade qu'il existe d'autres biomassesutilisées comme adsorbants et qui font l'objet de plusieurs travaux de recherche dont la biomasse méditerranée et les olives ont fait partie de la présente étude.

Chapitre III

Généralités sur le réseau de neurone artificiel

III.1.Introduction

Ce chapitre sert à passer de modèles de réseaux des neurones biologiques à des modèles mathématiques (réseaux neuronaux artificiels), notamment des modèles de neurones, de synapses et quelques topologies (architectures) d'organisation en réseaux.

III.2. Historique [67]

- W. James 1890, célèbre psychologue américain introduit le concept de mémoireAssociative, 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**.
- RarrenMc.Culloch et Walter Pitts (1950), publièrent les premiers travaux sur les réseaux de neurones, Ils constituèrent ensuite un modèle simplifié de neurone biologique communément appelé neurone formel capable théoriquement de réaliser desfonctions logiques, arithmétiques et symboliques complexes.
- Rumelhart et al. (1986), (l'algorithme de rétropropagation) ; La structure et le fonctionnement des réseaux de neurones artificiels sont donc inspirés de ceux des neurones réels. Cependant, le développement d'algorithmes d'apprentissage performants.
- Dreyfus et al. (2002) : Les RN ont migré du domaine de l'intelligence artificielle à celui de la modélisation statistique et sont alors graduellement devenus de puissants outils de calcul spécialement adaptés aux situations impliquant de la non-linéarité.
- Coulibaly et al. (1999)Une des grandes forces des RN est le fonctionnement en parallèle, qui leur permet d'exploiter simultanément plusieurs informations inter-reliées afin de résoudre un problème complexe. En hydrologie, les principales utilisations répertoriées sont la classification des données hydrologiques, la prévision des débits en rivière et des apports aux réservoirs, l'évaluation et la prévision de la qualité de l'eau, la prévision de la qualité de l'eau et l'estimation des précipitations.
- Govindaraju et Ramachandra (2000) :L'utilisation de réseaux de neurones en hydrologie remonte déjà à une dizaine d'années.
- Turcotte et al. (2005), Srivastava et al. (2006) : Les modèles conceptuels demeurent plus répandus et un des arguments de leurs promoteurs est qu'ils permettent d'approfondir nos connaissances du cycle hydrologique. Pourtant, les réseaux de neurones ont fait leur preuve, et dans certains cas, ils peuvent simplifier grandement le processus de modélisation.

III.3. Analogie du neurone biologique et neurone artificiel

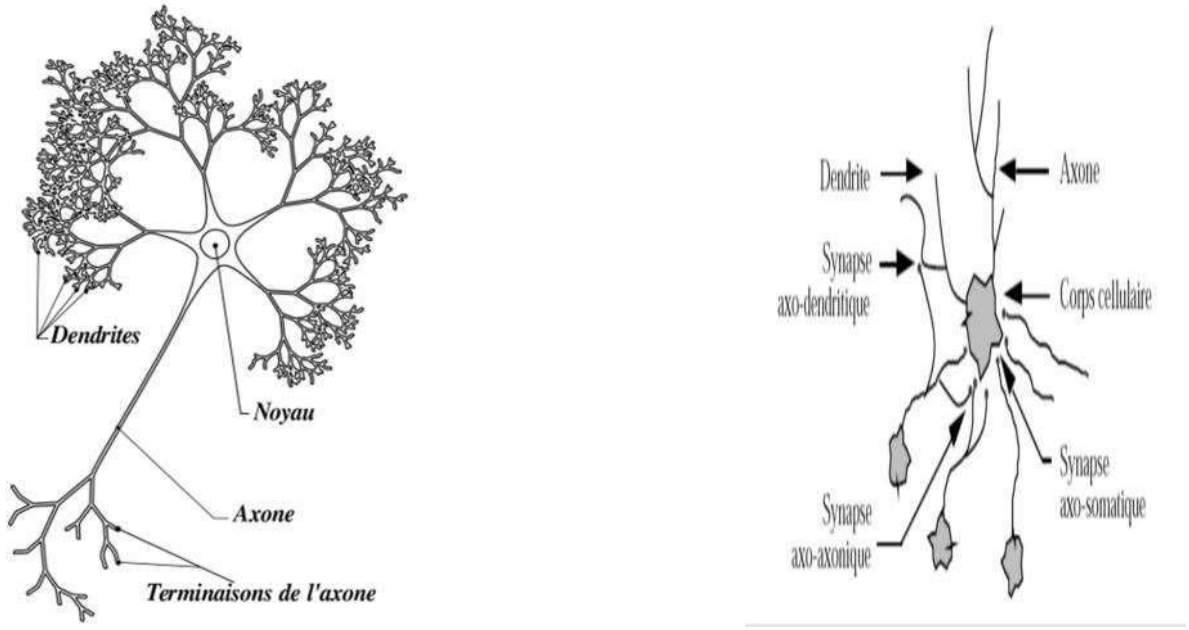
Il ne faut pas croire que les RNA puissent reproduire le comportement du cerveau humain ou qu'ils recèlent une quelconque forme d'intelligence. Cependant, l'analogie avec les neurones biologiques aide à comprendre la structure de base des réseaux de neurones artificiels**[67].**

III.3.1. Les réseaux desneurones biologiques [67]

III.3.1.1. Définition

Notre cerveau est composé d'environ 100 milliards de cellules nerveuses interconnectées que l'on appelle des **neurones**. La figure III.1. (a) et (b) Un neurone et ses dendritessuivante nous indique les partiesremarquables d'un neurone :

- Le **noyau**, comme toutes les cellules ;
- Un **axone**, qui est un long prolongement du corps cellulaire, aussi appelé « fibre nerveuse » ;
- Des **dendrites**, qui sont des extensions très ramifiées.



(a) **(b)**

Figure III.1. (a)et(b). Un neurone et ses dendrites, [Éric Hervet (2009)].

III.3.1.2 Fonctionnement des différents composants d'un neurone biologique

- Le corps cellulaire se ramifie pour former des **dendrites**. C'est grâce aux dendrites que l'information est acheminée de l'extérieur vers le corps du neurone. L'information traitée parle neurone chemine le long de l'**axone** (unique) pour être transmise aux autres neurones.
- La transmission entre les neurones n'est pas directe. Il existe un espace intercellulaire de quelques dizaines d'Angström ($10^{-9}m$) entre l'axone du neurone afférent et les dendrites du neurone déférent.
- La jonction entre deux neurones est appelée **synapse**. Cet espace vide ne permet pasau signal électrique de se propager. Il existe donc des neuromédiateurs (substanceschimiques) qui se fixent sur des récepteurs de l'autre côté de l'espace inter-synaptique, lorsque suffisamment de molécules sont fixées, un signal électrique est émis. C'estainsi que le signal se transmet.
- Selon le type de **synapse**, excitatrice ou inhibitrice, l'activité d'un neurone peut renforcer ou diminuer l'activité de ses voisins.
- On résumera donc tout ceci par le fait que notre cerveau est en réalité un énorme réseau de cellules nerveuses dont les connexions sont inhibées ou renforcées lorsque l'on apprend quelque-chose.

L'approche des réseaux de neurones formels que nous allons voir a pour principe de reproduire ce fonctionnement.

III.3.2. Réseaux de neurones artificiels [67]

III.3.2.1.Définition

«**Les réseaux de neurones artificiels** sont des réseaux fortement connectés de processeurs (neurones) élémentaires fonctionnant en parallèle. Chaque processeur élémentaire calcule une sortie unique sur la base des informations qu'il reçoit. Toute structure hiérarchique de réseaux est évidemment un réseau».[Éric Hervet (2009)].

III.3.2.2 Fonctionnement des réseaux de neurones artificiels

À l'origine, les réseaux de neurones (R.N.) ont été développés dans le but de conférerune intelligence aux ordinateurs en simulant grossièrement le comportement du cerveau des mammifères [Mc.Culloch et *Pitt*,(1943)]. La structure et le fonctionnement des réseauxde neurones artificiels sont donc inspirés de ceux des neurones réels.

Cependant, ledéveloppement d'algorithmes d'apprentissage performants, notamment l'algorithme derétropropagation de [Rumelhart et *al.* (1986)], a engendré de nouvelles potentialités. Les RNont alors migré du domaine de l'intelligence artificielle à celui de la modélisation statistique et sont alors graduellement devenus de puissants outils de calcul spécialement adaptés auxsituations impliquant de la non-linéarité **[Dreyfus et al. (2002)]**.

Une des grandes forces desRN est le fonctionnement en parallèle, qui leur permet d'exploiter simultanément plusieursinformations inter-reliées afin de résoudre un problème complexe. En hydrologie, une desprincipales utilisations répertoriées des R.N.A. est l'évaluation et la prévision dela qualité de l'eau[Coulibaly et al. (1999)].

Dans le cas des réseaux de neurones, il s'agit simplementd'optimiser plusieurs réseaux de neurones à partir des mêmes données d'entrées. Le processus d'optimisation du réseau de neurones fait en sorte que chacun des réseaux fournira des réponses légèrement différentes, même si les données ayant servi à leur entraînement sont identiques.

- Les réseaux de neurones, en tant que système capable d'apprendre, mettent en œuvre le principe de l'induction, c'est-à-dire l'apprentissage par l'expérience. Par confrontation avec des situations ponctuelles, ils infèrent un système de décision intégré dont le caractère générique est fonctionné du nombre de cas d'apprentissages rencontrés et de leur complexité par rapport à la complexité du problème à résoudre.
- Grâce à leur capacité de classification et de généralisation, les réseaux de neurones sont généralement utilisés dans des problèmes de nature statistique.
- Le réseau reste souvent une boîte noire qui fournit une réponse quand on lui présente une donnée, mais le réseau ne fournit pas de justification facile à interpréter.
- Les réseaux de neurones artificiels ont besoin de cas réels servant d'exemples pour leur apprentissage (on appelle cela la base d'apprentissage). Ces cas doivent être d'autant plus nombreux que le problème est complexe et que sa topologie est peu structurée.
- Le gain de temps découlant de l'utilisation de modèles simples pour la production des prévisions d'ensemble peut être réinvesti dans leur interprétation.

Les réseaux de neurones peuvent être définis comme un graphe orienté et pondéré ; Les neurones étant les nœuds, qui seront connectes par des liens appeler lien synaptiques ou synapses, ces liens synaptiques sont pondérés par des poids judicieusement choisis. La propagation de l'activation à travers les liens synaptiques des neurones en aval vont influencer les autres neurones en amont,

cette activation sera pondérée par le lien qu'elle prendra ainsi on appellera poids synaptique le poids de chaque liaison synaptique.

Ils sont décrits par la matrice des poids synaptiques :

$$\begin{pmatrix} W_{1,1}W_{1,2}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots W_{1,m} \\ W_{2,1}W_{2,2}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots W_{2,m} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots W_{i,j}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ W_{n,1}W_{n,2}\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots W_{n,m} \end{pmatrix}$$

$W_{i,j}$: poids de la liaison du neurone "j" vers le neurone "i".

L'activation totale du réseau est décrite par un vecteur d'activation :

$A= (a_1, a_2,..., a_n)$ avec a_i : activation du neurone "i" avec i=1, 2,3,..., n.

III.4. Apprentissage des réseaux de neurones [67]

On appelle apprentissage du réseau de neurones, la procédure qui consiste à estimer les paramètres afin que celui-ci remplisse au mieux la tâche qui lui est assignée une fois son architecture connue. Cette procédure dépend d'une part de l'interconnexion entre les neurones au sein du réseau et d'autre part de l'usage que l'on veut en faire.

L'apprentissage est dit :

- **Supervisé** : lorsque l'on dispose d'une série d'exemples constitués de paires de valeurs d'entrée et de valeurs de sortie désirées (ou cibles). Il consiste à modifier les paramètres afin que la sortie du réseau se rapproche de la cible pour chaque entrée donnée.

- **Non supervisé** : seules les valeurs d'entrée sont disponibles. Les poids et biais sont ajustés en réponse aux entrées uniquement. Dans ce cas les exemples présentés à l'entrée provoquent une auto-adaptation du réseau afin de produire des valeurs de sortie qui soient proches en réponse pour des valeurs d'entrée similaires. Il s'agit de séparer les entrées en un certain nombre de classes.

III.5. Les algorithmes d'application [67]

On distingue deux phases dans le fonctionnement d'un réseau de neurones :

III.5.1. La somme pondérée des entrées

Les synapses pondèrent la quantité d'information qui passe d'un neurone à l'autre. Le corps du neurone, appelé soma, reçoit toutes les informations et déclenche une réaction si l'addition de toutes ces informations excède un certain seuil. Le neurone artificiel est inspiré de ce modèle. Chacune des sources d'information est pondérée par un poids multiplicatif avant de parvenir au neurone. Celui-ci somme les entrées et les fait passer dans une fonction de transfert.

III.5.2. Fonction de transfert

Une fonction de transfert calcule la valeur de l'état duneurone. C'est cette valeur qui est transmise aux neurones avals. Il existe de nombreusesformes possibles pour la fonction de transfert. La plupart sont des fonctions continuesdans l'intervalle [0, 1] ou [−1, 1].Les équations décrivant le comportement des neurones artificiels n'introduisent pasla notion de temps. C'est le cas pour la plupart des modèles actuels de réseaux deneurones.
Un exemple classique de fonctions d'activation, qui sera utilisé dans cette étude est :

La fonction sigmoïde : $a = \frac{1}{1+e^{-n}}$

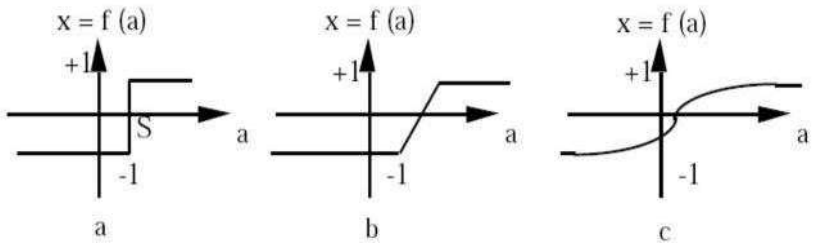


Figure III.2. Fonctions de transfert (a) du neurone seuil ; (b) du neurone linéaire, et (c) du neurone sigmoïde[Douak,(2008)]**.**

Les groupes des fonctions de transfert sont dans le tableau III.1.

TableauIII.1. Fonction de transfert a= f(n),[Douak, (2008)].

Groupe de fonctions	**exemple**
Seuil	a=0 si n<0 a= 1 si n⩾0
Linéaire	a = n
Non-linéaire	a = $\frac{1}{1+e^{-n}}$
Combinaison	a = $\frac{1}{1+e^{-n}}$ + n

Finalement, l'information quitte le neurone pour être transmise à d'autres neurones. L'opération effectuée par un neurone peut être décrite comme suit :

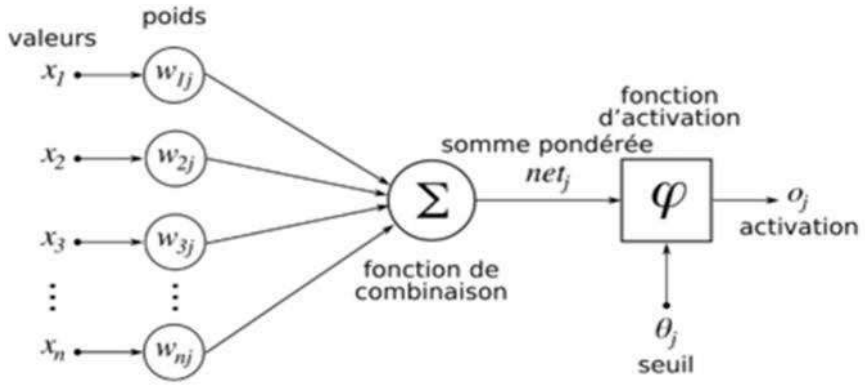


Figure III.3. Fonctionnement d'un perceptron multicouche**, [Hervet, (2009)]**

III.6. Architecture d'un réseau de neurone [68]

L'interconnexion entre les neurones dépend de la manière dont l'information circule dans le réseau et dont se fera l'apprentissage.

L'interconnexion permet aussi de distinguer les réseaux ouverts et les réseaux bouclés.

- **Les réseaux non bouclés**

Où le graphe ne possède pas de cycle .Dans tel réseau l'information circule de l'entrée vers la sortie sans aucun retour, il est dit acyclique .Citons l'exemple des réseaux multicouches.

- **Les réseaux bouclés**

Lorsqu'on assiste à un retour de l'information vers l'arrière, d'une manière ou d'une autre, on parle de réseau bouclé (récurrent neural network) et son graphe possède au moins un cycle. Le

réseau bouclé fait ramener une ou plusieurs valeurs à l'entrée .Un réseau de neurone bouclé est donc un système dynamique, régi par des équations différentielles.

Les réseaux bouclés sont utilisés pour introduire des délais temporels dans le modèle et nécessite pour cela une série continue sur un site bien déterminé. Dans le cadre de ce travail, seuls les réseaux ouverts sont utilisés en raison de la relative simplicité de leur mise en œuvre et de la possibilité qu'offre ce type de réseaux d'être utilisés sur des sites différents en raison de l'absence de délais temporels, ce qui n'est pas le cas de réseaux bouclés.

III.7. Architectures multicouches [68]

III.7.1. Réseau multicouche

Les neurones sont arrangés par couche. Il n'y a pas de connexion entre neurones d'une même couche et les connexions ne se font qu'avec les neurones des couches avals. Généralement chaque neurone d'une couche est connecté à tous les neurones de la couche suivante et celle-ci seulement. Ceci nous permet d'introduire la notion de sens de parcours de l'information et donc de définir les concepts de neurone d'entrée,neurone caché et neurone de sortie.

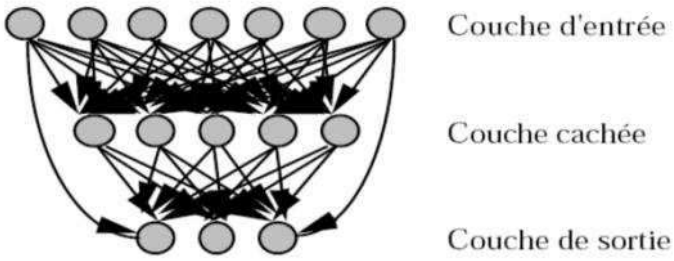


Figure III.4. Réseau multicouche**,** [Yonaba, (2009)].

III.7.2. Réseau à connexions locales

Il s'agit d'un réseau multicouche où chaque neurone a des relations avec un nombre réduit et localisé de neurones de la couche avale.

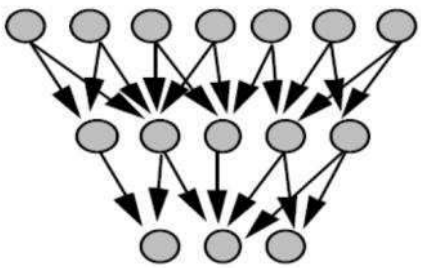


Figure III.5. Réseau à connexions locales**,**[Yonaba,(2009)].

III.7.3. Réseau à connexions récurrentes

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

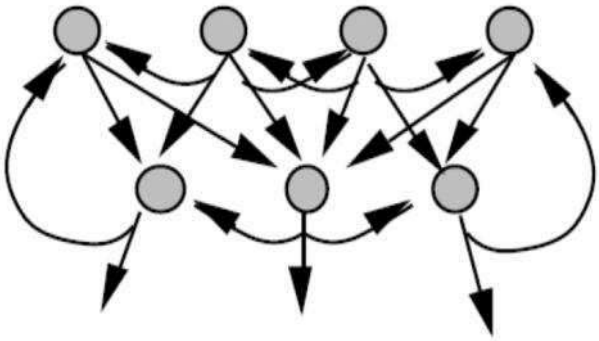


Figure III.6.Réseau à connexions récurrentes**,**[Yonaba,(2009)].

III.7.4. Réseau à connexions complètes

Chaque neurone est connecté à tous les neurones du réseau.

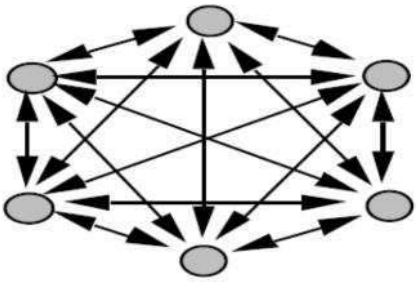


Figure III.7.Réseau à connexions complètes**,**[Yonaba,(2009)].

III.8. Le Perceptron multicouches [68]

Le perceptron multicouche **(PMC)**est particulièrement adapté au traitement d'information vectorielle[Rosenblatt, (1958)].Les réseaux utilisés lors de la présente étude sont constitués de troiscouches[Lippmann, (1987)], soit

- une couche d'entrée : constituée de toutes les entrées du modèle et n'est donc pas constituée de neurones en tant que tel ;
- une couche cachée : chacune des entrées est transmise à tous les neurones de cette couche où elle est pondérée par un poids multiplicatif. Ensuite, un biais (0 ou 1) est additionné à la

somme des entrées pondérées pour produire un résultat intermédiaire modulé par une fonction de transfert ;

- une couche de sortie : les résultats intermédiaires sont transmis aux neurones de cette couche où se répètent les mêmes opérations menant dans ce cas aux sorties du modèle. La couche de sortie comportera autant de neurones que de variables à modéliser.

III.9. Matlab et réseaux de neurones artificiels [69]

MATLAB est un environnement puissant, complet et facile à utiliser destiné au calcul scientifique. il apporte aux ingénieurs, chercheure et à tout scientifique un système interactif intégrant calcule numérique et visualisation. C'est un environnement performant, ouvert et programmable qui permet de remarquable gains de productivité et de créativité.

MATLAB est un environnement complet, ouvert et extensible pour le calcul et la visualisation. Il dispose de plusieurs centaines (voir milliers, selon les versions et les modules optionnels autour du noyeau Matlab) de fonctions mathématiques, scientifiques et techniques. L'approche matricielle de MATLAB permet de traiter les données sans aucune limitation de taille et de réaliser des calculs numériques et symboliques de façon fiable et rapide. Grace aux fonctions graphiques de MATLAB il devient très facile de modifier interactivement les différents paramètres des graphiques pour les adopter selon nos souhaits.

L'approche ouvert du MATLAB permet de construire un outille sur mesure. On peut inspecter le code source et les algorithmes des bibliothèques de fonctions (TOOLBOXE), modifier des fonctions existantes et ajouter d'autres.

MATLAB comprend aussi un ensemble d'outils spécifique à des domaines, appelés TOOLBOXE (ou boite à outils). Indispensable à la plupart des utilisateurs, les boites à outils sont des collections de fonctions qui étendent l'environnement MATLAB pour résoudre des catégories spécifiques de problèmes. Les domaines couverts sont très variés et comprennent notamment le traitement du signal, l'automatique, l'identification de systèmes, les réseaux de neurones, logique floue, le calcule de structure, les statistiques, etc.

III.10. Conclusion

Ce chapitre illustre une analogie entre les réseaux de neurones artificiels et biologiquesaidant à comprendre la structure de base des réseaux de neurones artificielset lefonctionnement de ses différentes composantesen partant de la somme pondérée jusqu'à la fonction de transfert. Et définissant le perceptron multicouches qui introduit la notion de sens de parcours de l'information et donc de définir les concepts de neurone d'entrée,neurone caché et neurone de sortie.

Chapitre IV

Modélisation neuronale de l'adsorption statique des métaux lourds

IV.1.Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les résultats de la modélisation de l'adsorption statique des métaux lourds par les réseaux de neurones artificiels(RNA). L'étude a porté sur l'élimination du:

- Plomb par deux acteurs d'adsorption le charbon actif, et la bentonite ;
- Nickel par deux acteurs d'adsorption le noyau d'olive, et la peuple d'olive ;
- Chrome par une biomasse méditerranée POSIDONIA OCEANICA (L.) DELILE ;
- Cuivre par les déchets céréales calcinés.

IV.2. Méthodologie de calcul

La méthodologie de calcul par réseaux de neurones artificiels de l'adsorption statique est illustrée par l'organigramme de la figure IV.1.Dans le but de constituer une base de données fiable et représentative nous avons suivi la méthodologie suivante :

- Collecte des données ;
- Sélection des entrées et des sorties du modèle neuronal ;
- Préparation de la base de données ;
- Mise en forme des données.

IV.2.1. Collecte des données

On a regroupé les données concernant les quantités ou les rendements des métaux adsorbés ainsi que ceux qui résultent suite à l'influence de plusieurs paramètres leurs adsorptions statiques et cela pour différents couples adsorbant/métal lourd. Ces données sont prises de plusieurs travaux de recherche.

IV.2.2. Sélection des entrées et des sorties du modèle neuronal

Nous avons choisi le maximum de paramètres qui influent sur l'adsorption en insistant sur leurs effets pertinents sur le rendement ou la capacité d'adsorption des métaux lourds. La sélection vise un point essentiel qui consiste à l'élimination des entrées qui n'ont pas ou peu d'influence sur la sortie.

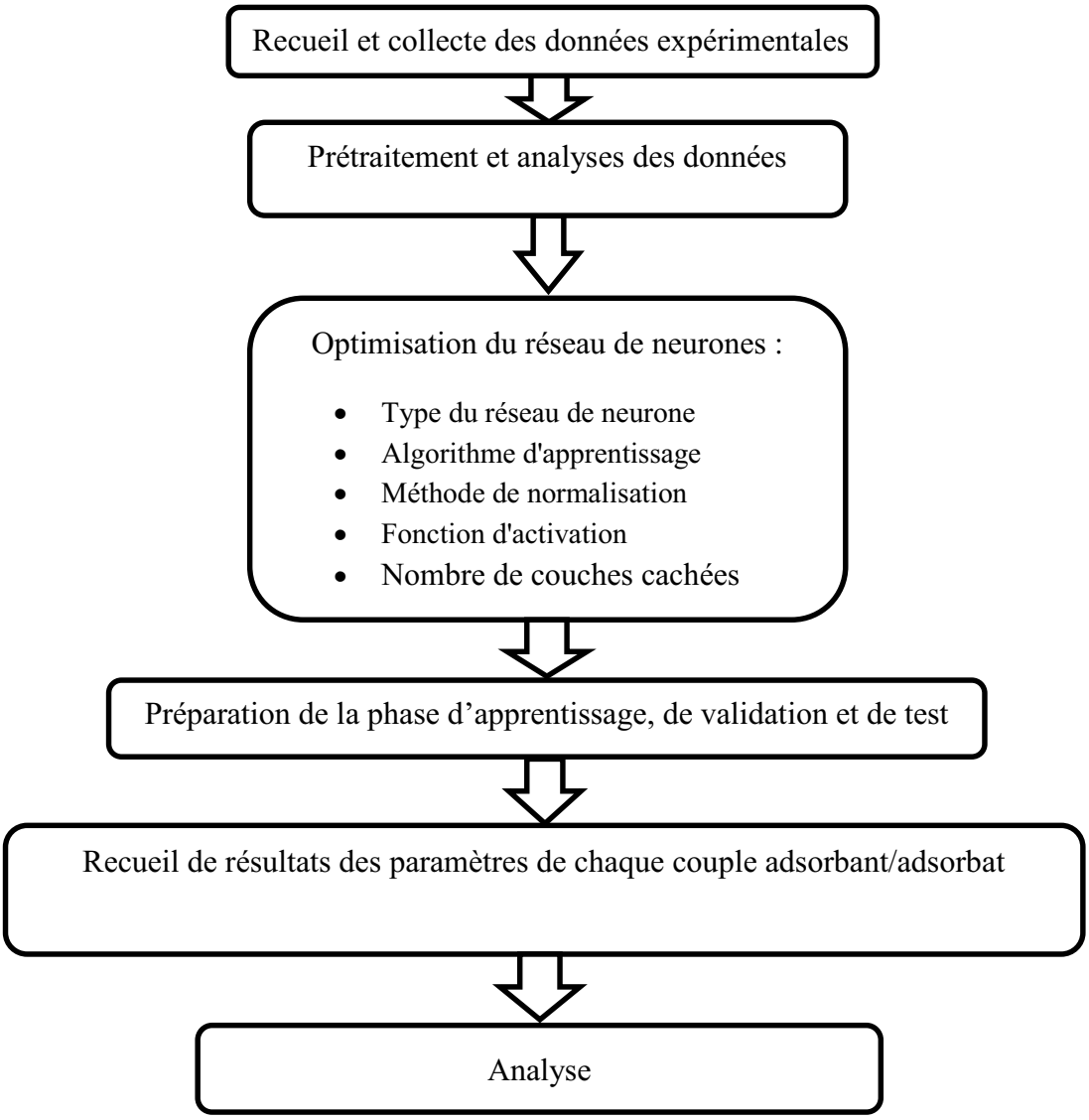


Figure IV.1. Méthodologie d'apprentissage par les réseaux de neurones artificiels.

Les paramètres choisis sont :

Entrées :

- t : temps de contacte (min)
- Température (°C)
- pH
- vitesse d'agitation (tr/min)
- rapport sol/liq
- concentration initial en métal (mg)
- concentration de biosorbant (g)

Sorties :

- le rendement de l'adsorption
- la capacité d'adsorption

IV.2.3. Mise en forme des données

Après le filtrage des données et l'élimination des paramètres qui n'ont pas une influence sur l'adsorption et qui peut avoir un effet négatif sur l'apprentissage des **RNAs** ce qui sert à construire notre base des données.

La base de données obtenue est représentée par une matrice rectangulaire de 196 lignes décortiquée en sous base des données :

- Base de données d'entrées réalisée par une matrice rectangulaire de dimension [196×4 ou 196×5] ;
- Base de données de sorties réalisée par une matrice rectangulaire de dimension [196×1] ;

Dans cette étape les données sont subdivisées en trois sous-ensembles :

- Un ensemble de (80%) des données pour l'apprentissage ;
- Un ensemble de (10%) des données pour la phase de validation ;
- Un ensemble de (10%) des données pour le test.

IV.3. Normalisation de la base de données partielle

La normalisation est une étape importante dans le processus de l'élaboration des données. Elle devient dans la plus part des cas, une exigence pour les matrices des entrées, du fait qu'on utilise souvent des fonctions de transfert bornées de type sigmoïdes dans les modélisations statiques.
Dans notre travail, on a utilisé des sous base de données séparées, correspondante aux couples adsorbant/adsorbat. Les valeurs numériques ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation. La normalisation se fait de telle manière que nous obtenions les valeurs de sorties dans l'intervalle [-0.9 0.9].

IV.4. Structure des RNA adoptée

La structure de base retenue est un perceptron multicouche à trois couches : une couche d'entrée, une couche cachée et une couche de sortie (voir ANNEX1).

L'algorithme d'apprentissage utilisé est celui de Levenberg-Marquardt (en utilisant le toolbox nftool de MATLAB®) avec l'option de l'intervalle de confiance atténué pour éviter le sur-apprentissage. La procédure commence par deux fonctions d'activation.

- Fonction "tansig"(tangente hyperbolique) pour les neurones de la couche cachée ;
- Fonction "purelin" (fonction linéaire) pour les neurones de la couche de sortie.

Les entrées du modèle sont les paramètres physico-chimiques des eaux préparées artificiellement. Les vecteurs d'entrée ainsi que le vecteur contenant les valeurs cibles à obtenir en sortie sont normalisés avant d'être exploités afin d'obtenir des distributions centrées unitaires pour que le réseau n'ait pas à combiner des distributions très différentes. Ensuite, ces vecteurs d'entrée sont transmis à chacun des neurones de la couche cachée, chacun de ces neurones pondère chacune des entrées.

La couche de sortie de chaque neurone de la couche cachée est transmise au neurone de sortie. La fonction de transfert du neurone de sortie est linéaire. La sortie finale du réseau est un vecteur contenant les valeurs d'un des paramètres physico-chimiques. Une telle procédure d'optimisation où les paramètres physico-chimiques sont observés et comparés aux ceux prévus par le modèle nommé « apprentissage supervisé ».

IV.5. La modélisation neuronal de l'adsorption des métaux

IV.5.1. Déchets céréales calcinées / Cuivre (DCC/Cu)

Le tableau IV.1 récapitule la topologie du réseau de neurones obtenu par le couple déchets céréales calcinées / cuivre (DCC/CU).

Tableau IV.1. Topologie du RN du couple DCC / Cu.

Couche d'entrée	**Couche cachée**		**Couche de sortie**		**Algorithme d'apprentissage**
Nombre de neurones	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	
4	5	Tangente Sigmoïde «tansig»	1	Identité «purelin»	Levenberg-Marquardt LM

La validation des valeurs prédites par le réseau de neurones artificiels avec les valeurs expérimentales pour l'adsorption du cuivre par les déchets céréales sont illustrées en termes d'apprentissage, de validation et de test dans la figure IV.2., en termes de performance dans la figure IV.3 et en termes de réseaux des neurones optimaux dans la figure IV.4.

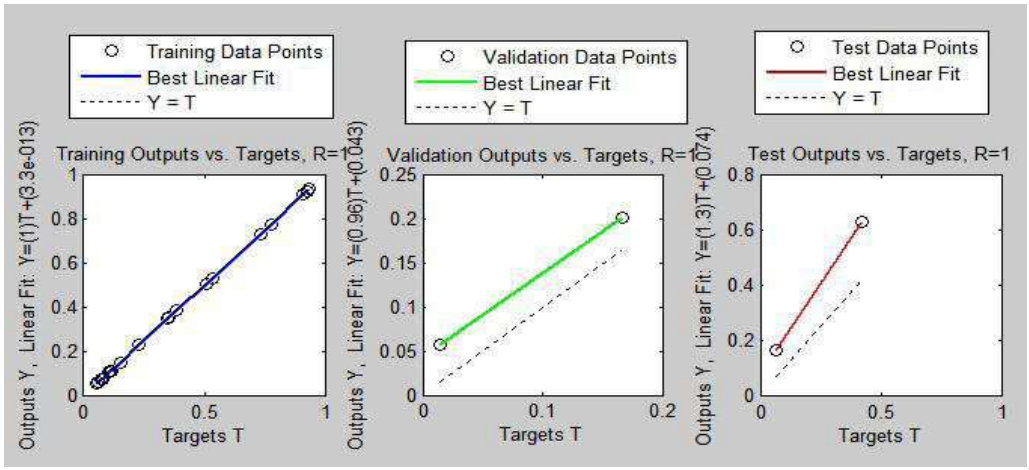


Figure IV.2. Les phases d'apprentissage (DCC/Cu)

A partir des coefficients de corrélation des phases d'apprentissage on remarque que le système neuronal est bien entrainé sur la sous base de données du couple DCC/Cu, donc sa validité est confirmée.

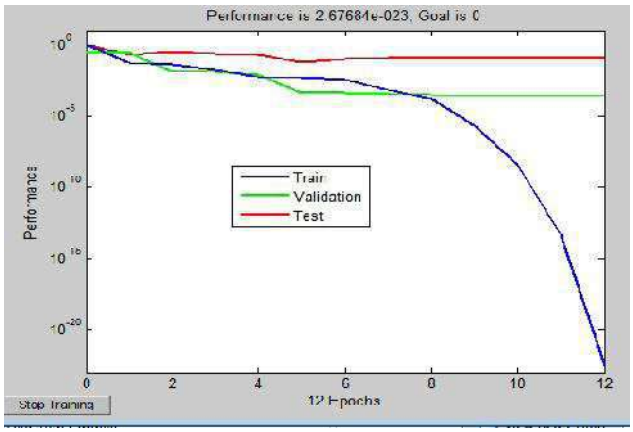


Figure IV.3. La performance du système pendant la phase d'apprentissage(DCC/Cu)

Ce graphe qui représente la performance indique qu'après 12 itérations le système atteint une erreur acceptable d'entrainement (**E**=2.67684.e-023) devant la phase de validation et de test.

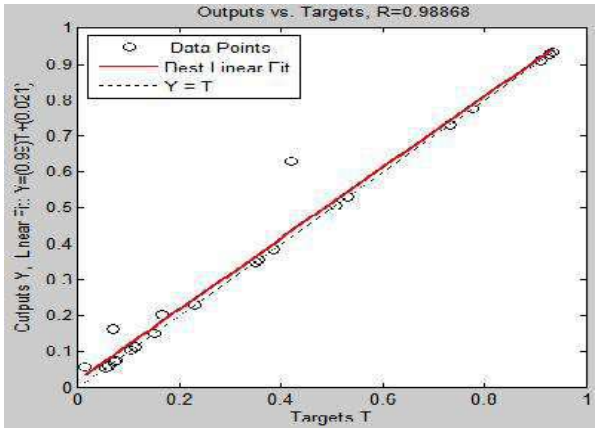
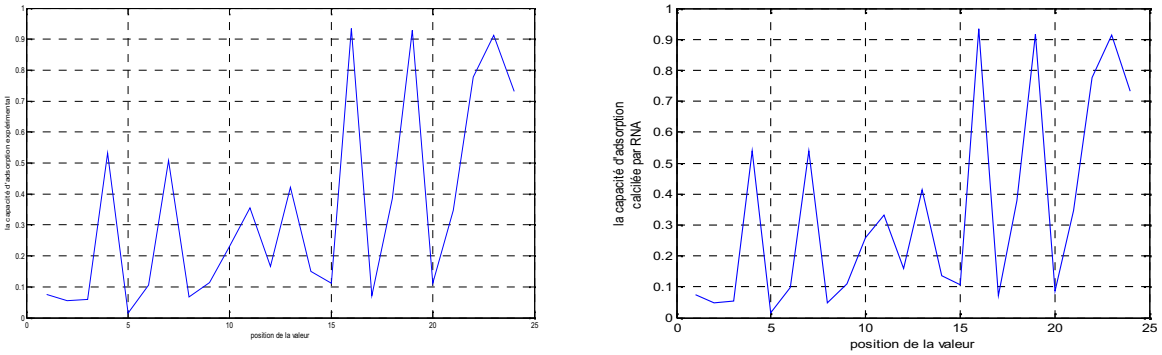


Figure IV.4. Comparaison des valeurs prédites par RNA avec les valeurs expérimentales (DCC/Cu)

Cette courbe de linéarisation à un coefficient de corrélation proche de 1, donc on peut affirmer que la sortie calculée par réseau de neurone est très proche de la valeur expérimentale.

Les rendements calculés par RNA représentant la capacité d'adsorption, sont représentés par les figures IV.5.



(a) **(b)**

Figure IV.5. La capacité d'adsorption expérimentale**(a)** et prédite par RNA **(b).**

Les deux graphes représentent le rendement expérimental et prédit, on peut remarquer la même forme pour les deux graphes.

La variation de l'erreur d'apprentissage entre la sortie expérimentale et celle calculé par le RNA est représentée par la figure IV.6. Une erreur maximale de 0.2 peut être remarquée, cela peut être du a un exemple mal appris par le RNA à cause de son non cohérence avec les données réelles sans oublier les incertitudes ajoutés aux valeurs expérimentales dû à la fiabilité de l'appareil de mesure ou à la méthode de dosage et du calcul utilisée.

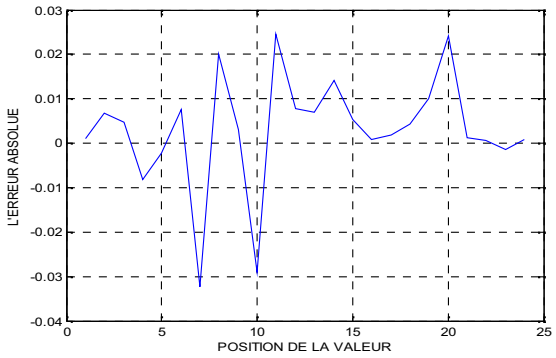


Figure IV.6. Différence entre la sortie du RNA et la sortie expérimentale (DCC/Cu)

IV.5.2. Biomasse méditerranée / chrome (BM/Cr)

Le tableau IV.2. Récapitule la topologie du réseau de neurones obtenu par le couple biomasse méditerranée / Chrome (BM /Cr).

Tableau IV.2. Topologie du RNA (BM /Cr).

Couche d'entrée	**Couche cachée**		**Couche de sortie**		**Algorithme d'apprentissage**
Nombre de neurones	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	
5	5	Tangente Sigmoïde «tansig»	1	Identité «purelin»	Levenberg-Marquardt LM

La validation des valeurs prédites par le réseau de neurones artificiels en comparant avec les valeurs expérimentales pour l'adsorption du chrome par la biomasse méditerranée en termes d'apprentissage de validation et de test est illustrée dans la Figure IV.7, en terme de performance dans la Figure IV.8et en termes de réseau des neurones optimaux sont illustrées dans la Figure IV.9.

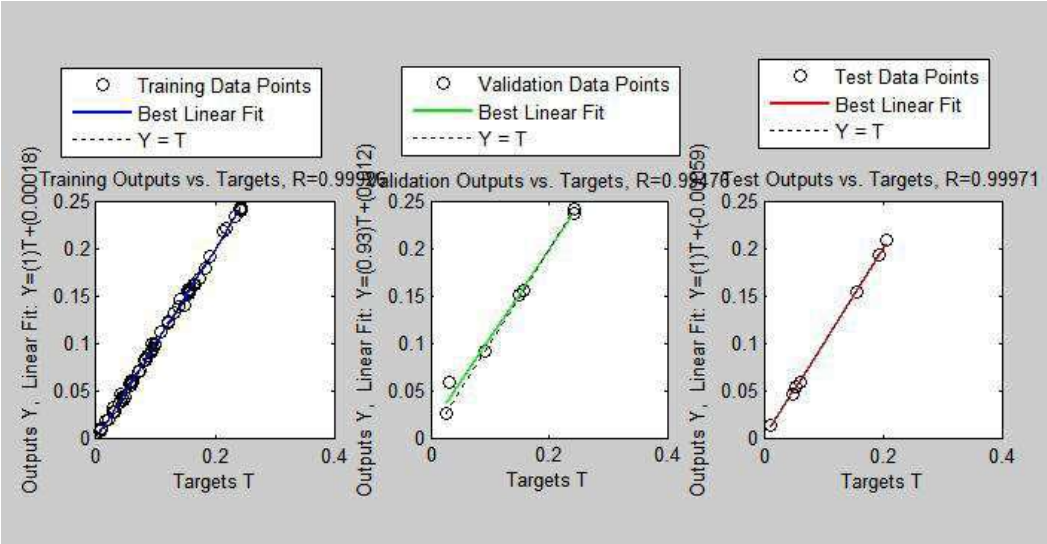


Figure IV.7. Les phases d'apprentissage (BM/Cr)

A partir des coefficients de corrélation des phases d'apprentissage on remarque que le système neuronal est bien entrainé sur la sous base de données du couple (BM/Cr), donc sa validité est confirmée.

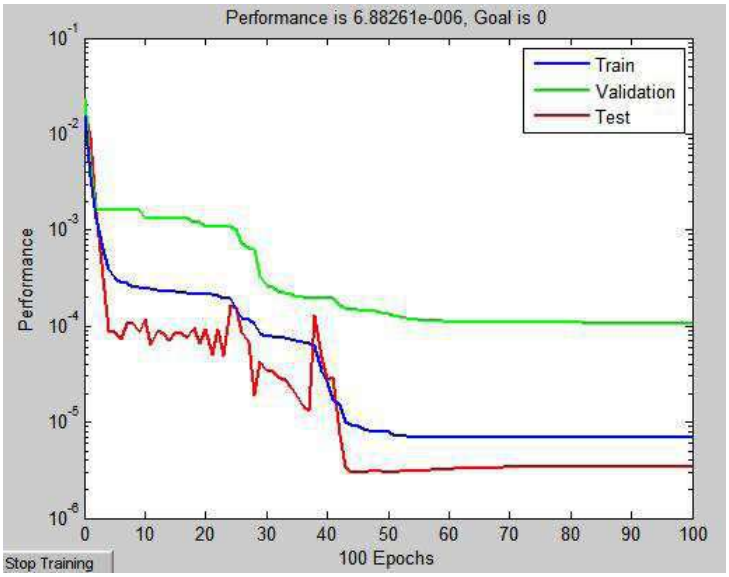


Figure IV.8. La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (BM/Cr)

Ce graphe qui représente la performance indique qu'après 100 itérations le système atteint une erreur acceptable d'entrainement (**E**=6.88261.e-006) devant la phase de validation et de test.

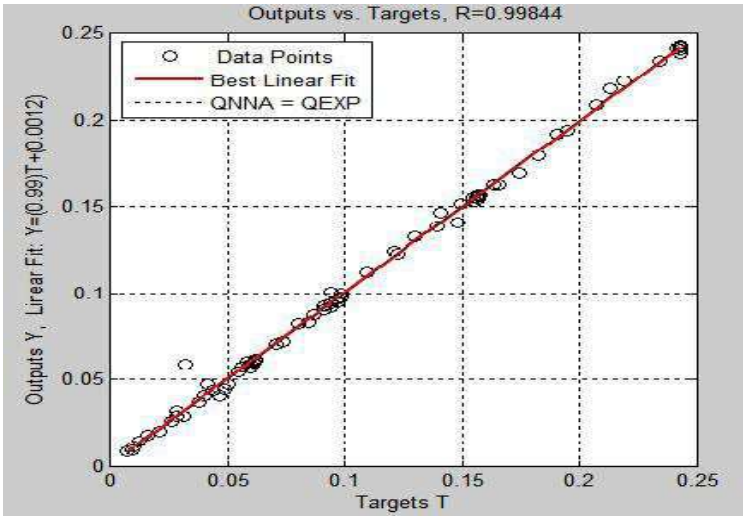


Figure IV.9. Comparaison des valeurs prédites par RNA avec les valeurs expérimentales (BM/Cr)

Cette courbe de linéarisation à R proche de 1, donc on peut affirmer que la sortie calculée par réseau de neurone est identique à la valeur expérimentale.

La variation de l'erreur d'apprentissage entre la sortie expérimental et celle calculée par le RNA est déterminée et les résultats sont montrés dans la figure IV.10.

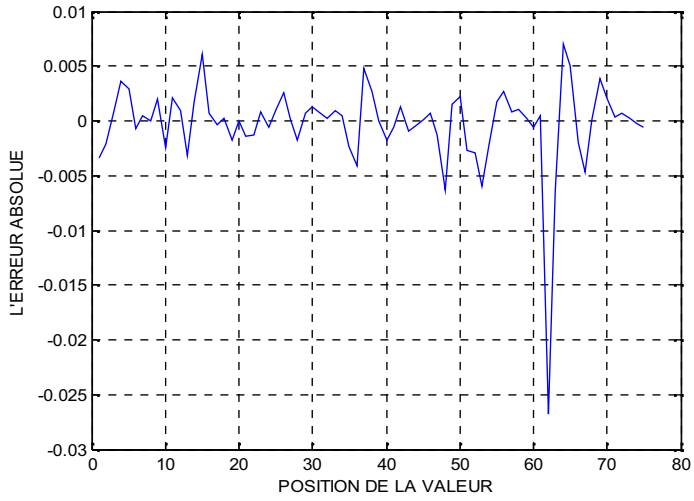
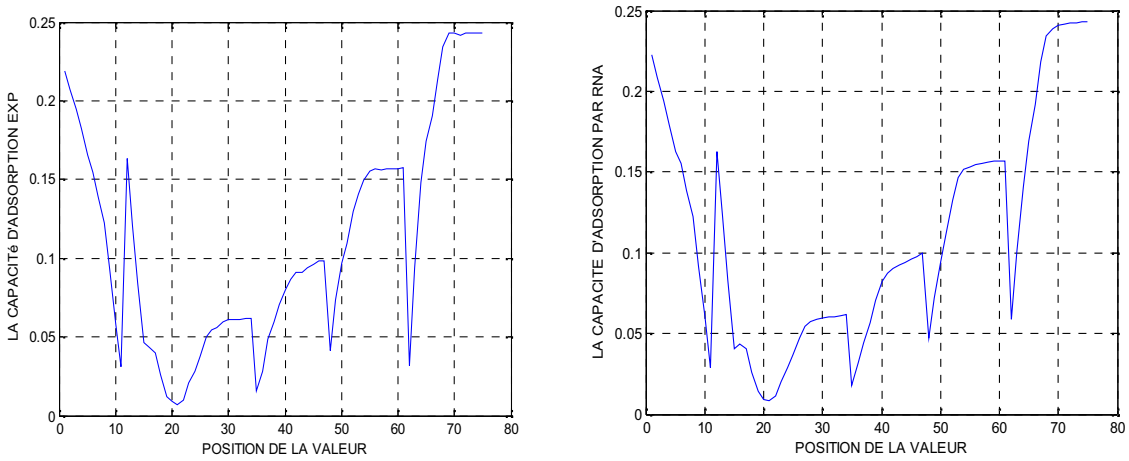


Figure IV.10. La variation d'erreur absolue entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par RNA (BM/Cr)

La variation de l'erreur d'apprentissage entre la sortie expérimentale et celle calculé par le RNA est représentée par la figure IV.10. Une erreur maximale de 0.005 peut être remarquée, cela peut être acceptable par le RNA à cause de son nom cohérence avec les données réelles.

Les résultats expérimentaux et calculées par RNA représentant la capacité d'adsorption sont représentés sur les figures IV.11.



(a) **(b)**

Figure IV.11. La capacité d'adsorption expérimentale (a) et prédite par RNA (b)

Les deux graphes représentent la capacité d'adsorption expérimentale et prédite, on peut remarquer la même forme pour les deux graphes.

IV.5.3. Bentonite / plomb (Bt/Pb), charbon actif / plomb (Ca/Pb)

Le tableau IV.4. Récapitule la topologie du réseau de neurones obtenu par les couples: bentonite / Plomb, charbon actif / Plomb.

Tableau IV.3. Topologie du RN des couple (Ca / Pb), (Bt / Pb)

Couche d'entrée	**Couche cachée**		**Couche de sortie**		**Algorithme d'apprentissage**
Nombre de neurones	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	
4	5	Tangente Sigmoïde «tansig»	1	Identité «purelin»	Levenberg-Marquardt LM

La validation des valeurs prédites par le réseau de neurones artificiel pour l'adsorption du plomb par les deux adsorbants charbon actif et bentonite en termes d'apprentissage, de validation**,** de test, et du réseau des neurones optimaux sont illustrées dans la figure IV.12., et en termes de performance dans la figure IV.13.

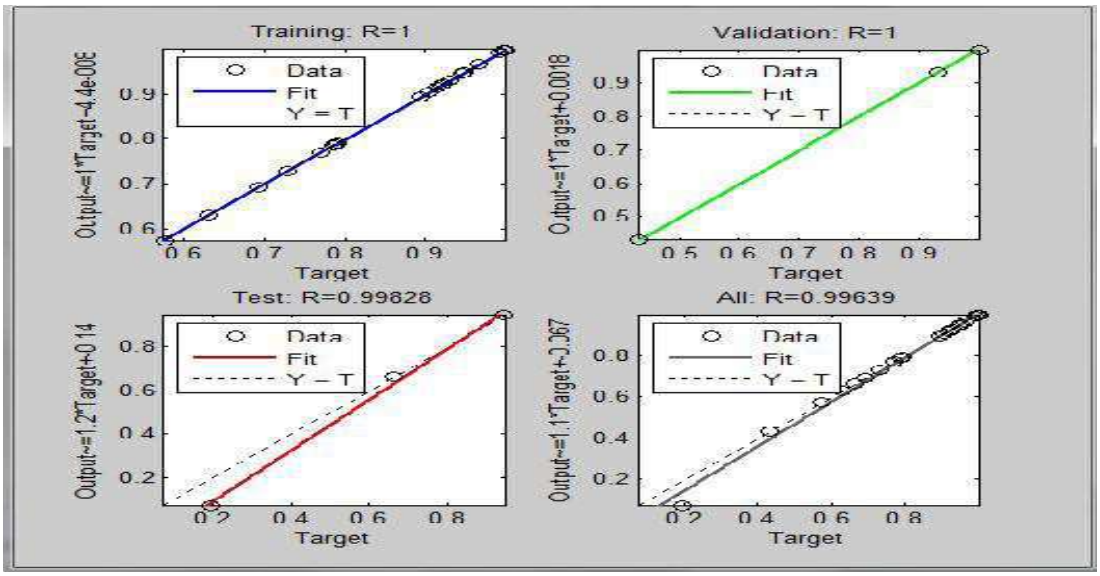


Figure IV.12. Les phases d'apprentissage (Ca / Pb), (Bt / Pb)

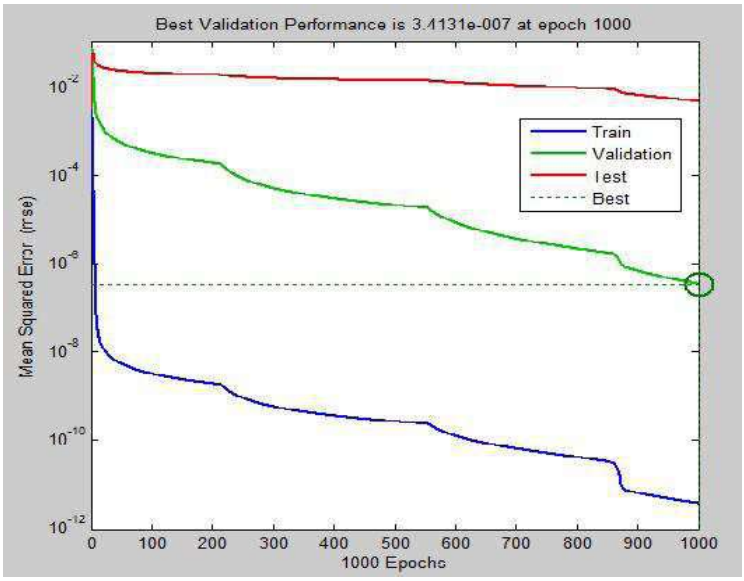


Figure IV.13. La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (Ca / Pb), (Bt / Pb)

Ce graphe qui représente la performance indique qu'après 1000 itérations le système atteint une erreur importante d'entrainement (**E**=3.4131.e-007) devant la phase de validation et de test.

La variation de l'erreur d'apprentissage entre la sortie expérimental et celle calculée par le RNA est déterminé, ainsi les résultats sont montrés dans la figure IV.14.

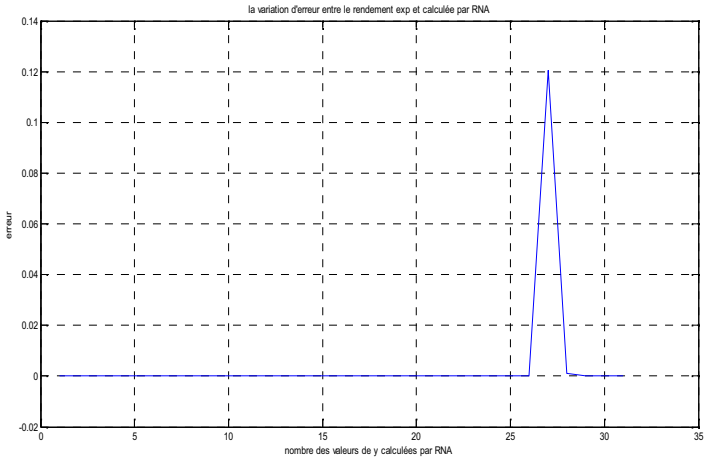
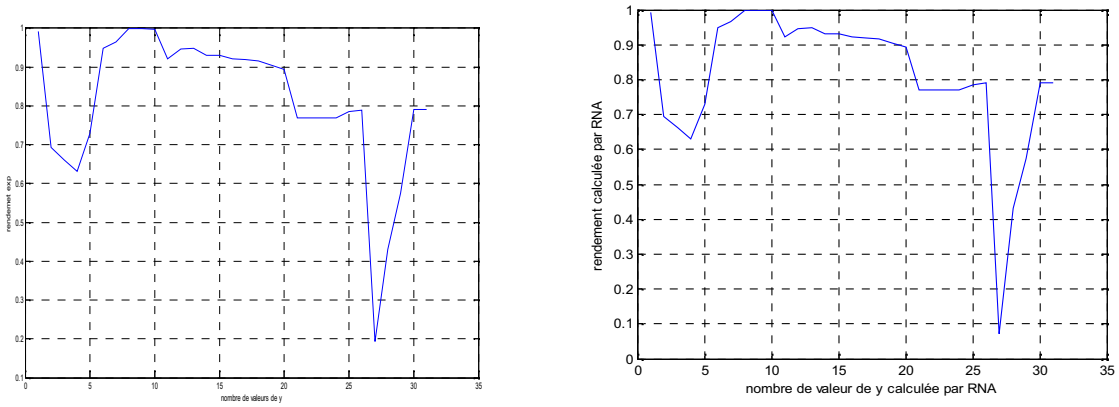


Figure IV.14. La variation d'erreur absolue entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par RNA (Ca / Pb), (Bt / Pb)

Les résultats expérimentaux et celles calculées par RNA représentant la capacité d'adsorption sont représentés sur les figures IV.15.



(a) **(b)**

Figure IV.15. Représentation du rendement expérimental**(a)** et calculée par RNA**(b)** du (Ca / Pb), (Bt / Pb)

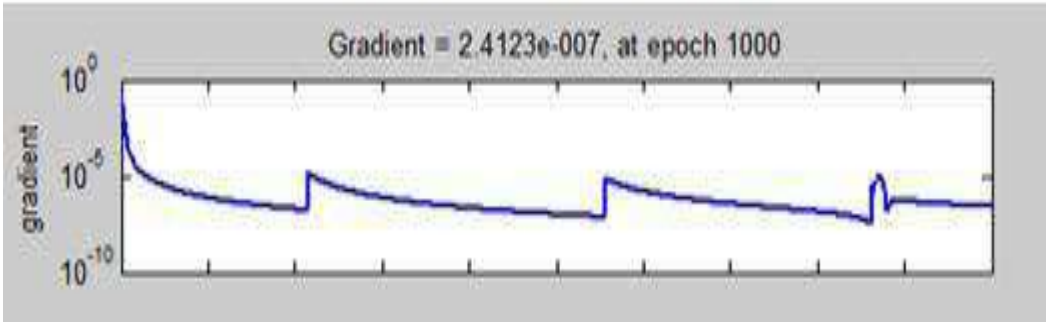


Figure IV.16. L'évolution d'erreur au cours de l'apprentissage (Ca / Pb), (Bt / Pb)

A partir ce graphe en vue qu'il y a un abaissement d'erreur au cours d'apprentissage ce qui nous renseigne que le réseau de neurone artificiel apprendre. Jusqu'à l'erreur sera zéro.

IV.5.4. Noyaux d'olive /Nickel (NO/Ni), pulpe d'olive / Nickel (PO/Ni)

Le tableau IV.4récapitulela topologie du réseau de neurones obtenu par les couples :

NO/Ni et PO/Ni.

Tableau IV.4. Topologie du RN des couple (NO / Ni) et (PO / Ni).

Couche d'entrée	**Couche cachée**		**Couche de sortie**		**Algorithme d'apprentissage**
Nombre de neurones	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	**Nombre de neurones**	**Fonction d'activation**	
5	5	Tangente Sigmoïde «tansig»	1	Identité «purelin»	Levenberg-Marquardt LM

La validation des valeurs prédites par le réseau de neurones artificiel en comparant avec les valeurs expérimentales pour l'adsorption du nickel par les deux adsorbants noyaux d'olive et pulpe d'olive en termes d'apprentissage, de validation, de test et du réseau des neurones optimaux sont illustrées dans la figure IV.17.et en terme de performance dans la Figure IV.18.

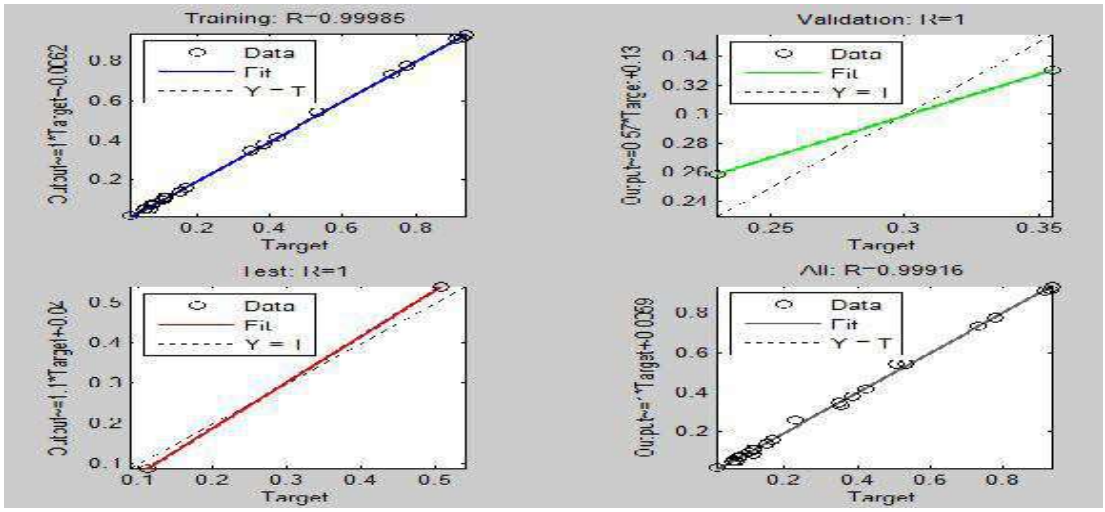


Figure IV.17. Les phases d'apprentissage (NO / Ni) et (PO / Ni)

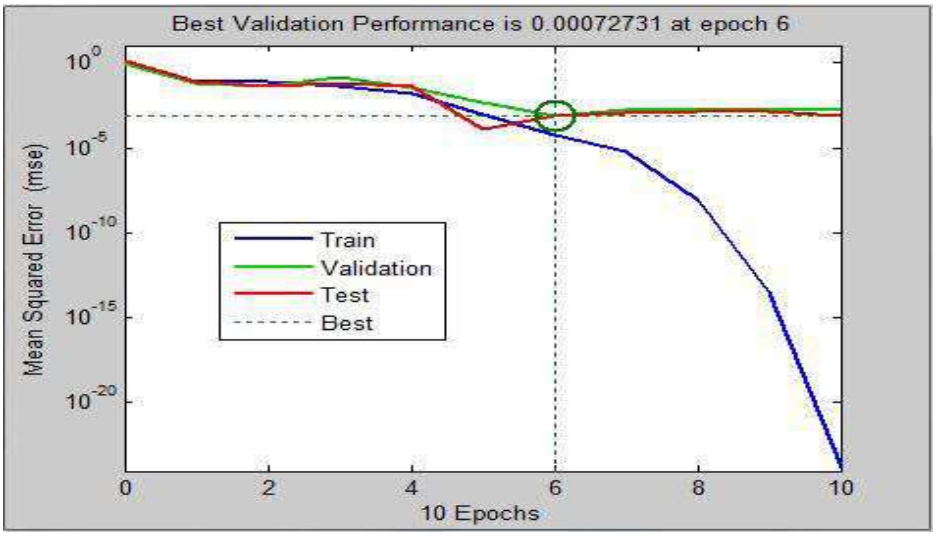


Figure IV.18. La performance du système pour chaque phase d'apprentissage (NO / Ni) et (PO / Ni)

La variation de l'erreur d'apprentissage entre la sortie expérimental et celle calculé par le RNA est déterminée .Les résultats sont donc montrés dans la figure IV.19.

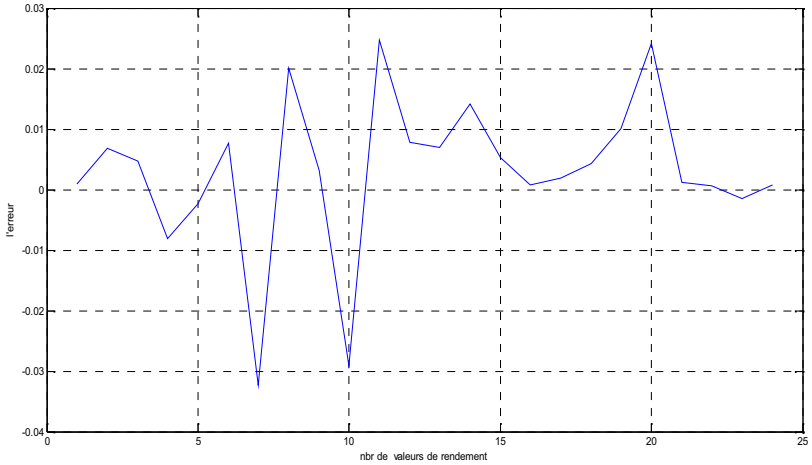
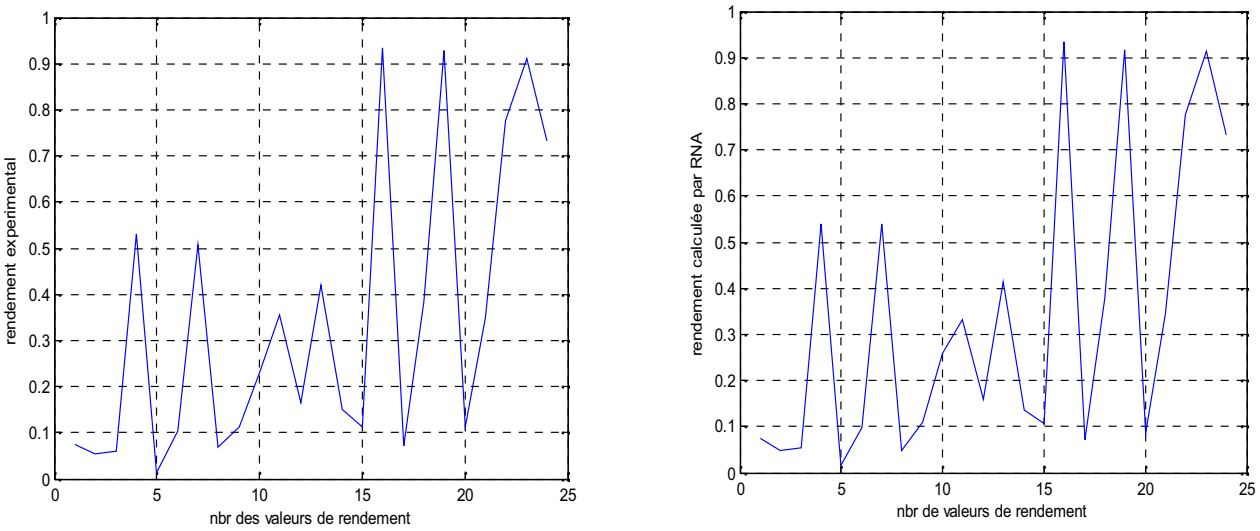


Figure IV.19. La variation d'erreur absolue entre la valeur expérimentale et la valeur calculée par RNA du (NO / Ni) et (PO / Ni)

Les résultats expérimentaux et calculées par RNA représentant la capacité d'adsorption sont représentés sur la figure IV.2O.



(a) **(b)**

Figure IV.20. La capacité d'adsorption expérimentale**(a)** et calculée par RNA**(b)**

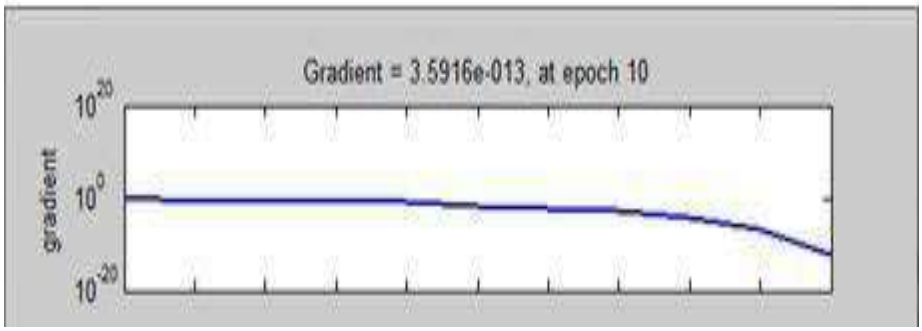


Figure IV.21.L'évolution d'erreur au cours de l'apprentissage du (NO / Ni) et (PO / Ni)

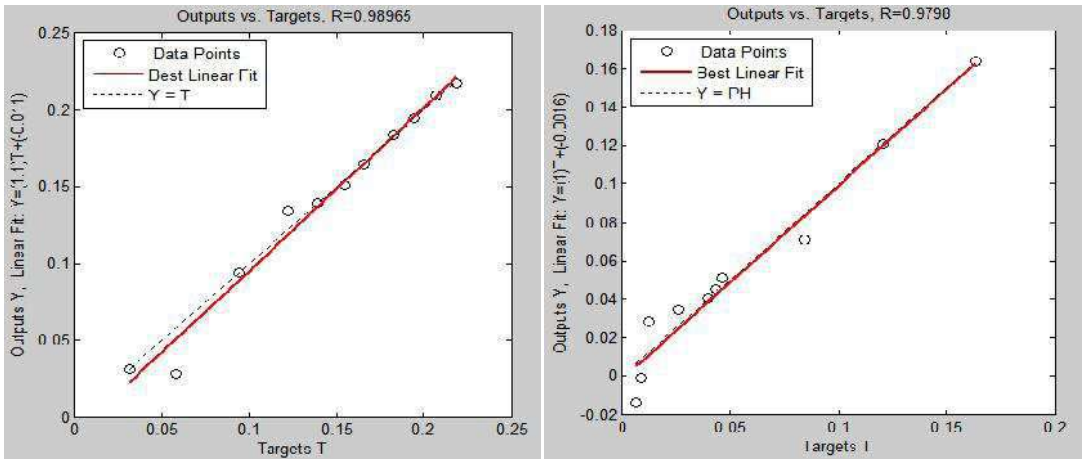
A partir ce graphe en vue qu'il y a un abaissement d'erreur au cours d'apprentissage ce qui nous renseigne que le réseau de neurone artificiel apprendre. Jusqu'à l'erreur sera zéro.

IV.6. La prédiction de l'effet des différents paramètres opératoires sur l'adsorption du cuivre par déchets de la céréale calcine:

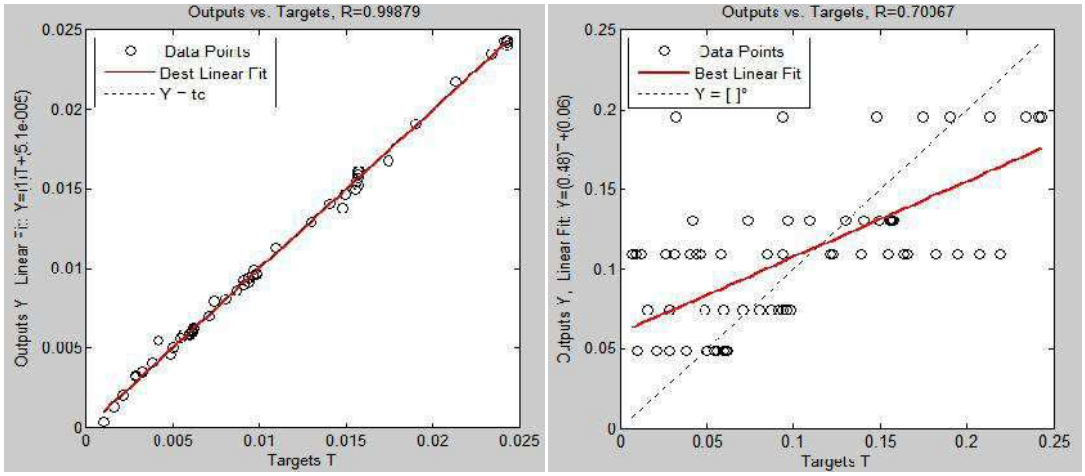
L'adsorption du cuivre par les déchets des céréales calcinés a été étudiée en faisant varier les paramètres de la température, du pH, de la concentration initiale et du temps.

Pour tester la fiabilité de notre model neuronale dans la prédiction de l'effet de paramètres opératoire sur l'adsorption des métaux lords, la même structure neuronale précédente a été adopté pour modéliser l'effet de ces paramètres sur la quantité adsorbée de cuivre par unité de masse de l'adsorbant(DCC),

Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure IV.22.



(a) Effet de la température **(b)** Effet du pH



(b) Effet du temps de contacte **(d)** Effet de la concentration initial en métal

Figure IV.22. La prédiction de l'effet des paramètres opératoires par RNA

D'après les résultats obtenus on peut dire que le modèle développé donne une parfaite prédiction de l'effet de paramètre qui conditionnent l'adsorption surtout en ce qu'il concerne l'effet de la température et du temps (autrement dit la cinétique). Cela est dû en multiple le nombre de données (point de mesure) ce qui facilite l'apprentissage.

IV.7. Conclusion

Dans ce chapitre, la modélisation des couples adsorbant/métal-lourd est développée par les réseaux neurones artificiels.

Les coefficients de régression ainsi que les différentes erreurs minimales et maximales entre les réseaux de neurones optimaux conçus et les valeurs expérimentales pour les différents systèmes étudiés sont mentionnés comme suit :

Tableau IV.5. Performance de RNA

Couple Adsorbant/adsorbat	Coefficient de corrélation	Erreur minimal obtenue Par RNA	Erreur maximal entre RNA/expérimental
DCC/Cu	0,98868	2,6768.e-023	0.2
Bm/Cr	0,99844	6,88261.e-6	0.006
Bt/Pb et Ca/Pb	0,99639	3,4131.e-7	0.2
NO/Ni et PO/Ni	0,99916	0,00072731	0.02

La comparaison effectuée entre les valeurs prédites par les RNA et ceux obtenus expérimentalement confirme que les RNA permettent la prédiction et la modélisation des valeurs des rendements et de capacités d'adsorption d'une manière très satisfaisante quel que soit la nature de l'adsorbant ou le métal à adsorber.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre travail avait pour objectif la modélisation de l'adsorption statique de quelques métaux lourds.

Les résultats obtenus en utilisant un réseau de neurones artificiels de type perceptron multicouche (MLP) montre leur efficacité dans la prédiction des résultats expérimentaux pour l'adsorption des métaux par les différents adsorbants qui ont fait l'objet de la présente étude ou l'erreur est de 0.2, 0.006, 0.2, et 0.002pour les combinaisons: DCC/Cu, BM/Cr, Bt/Pb, Ca/Pb et NO/Ni, PO/Ni respectivement,

Une erreur d'apprentissage de l'ordre de 2.10^{-6} en phase de validation a été obtenue avec le modèleDCC/Cu, elle est de l'ordre de 6.10^{-6}pour le modèle représentant la biomasse méditerranée/Cr et elle ne dépasse pas 3.10^{-6}pour le modèle Bt/Pb et pour Ca/Pb elle est dans l'ordre de 7.10^{-4}.

La modélisation par réseaux de neurones artificiels ne peut remplacer la modélisation physique lorsqu'il s'agit d'essayer de comprendre le phénomène de l'adsorption des métaux lourd, néanmoins, elle permet de donner de meilleur résultat en prédiction que les techniques classiques de modélisations et d'injecter le RNA dans une boucle de contrôle**.**

Les conclusions fondamentales à retenir lors de cette étude, peuvent être récapitulées comme suit :

- Les réseaux de neurones fonctionnent comme une boite noire et les paramètres du réseau n'ont pas de signification physique. l'application des réseaux neuronaux ne développe pas directement la théorie de description du système, mais rend faisable la modélisation et la simulation.
- Dans la modélisation physique, les valeurs du paramètres du modèle ont une signification physique, contiennent toujours les conséquences des suppositions introduite et des simplifications du faite de la complexité de l'adsorption, alors que les modèles neuronaux sont libres de ces dernières.
- La modélisation par réseaux de neurones est une méthode qui est basée seulement sur des données expérimentales et /ou semi expérimentales (déduites des modèles analytiques, empiriques et numérique,...) donc la qualité et la quantité des données décident de l'exactitude et la robustesse du modèle.

Les résultats obtenus sont d’une grande importance pour la réalisation industrielle du procédé d'adsorption et même pour le choix du matériau le plus adéquat pour une application bien déterminée en précisant les conditions opératoire donnant le meilleur rendement.

Références bibliographiques

[1] Barka N, Étude comparative des propriétés d'adsorption de quelques micros--polluants sur les phosphates naturels et le charbon actif. Diplôme d'études supérieures appliquées de chimie, Université Ibn Zohr, Agadir. 2004.

[2] Alasri Sanae, Nouveaux matériaux de structure apatite préparés à partir de phosphate naturel marocain à application environnemental, Université Mohamed V AGDAL, Rabat. 2009.

[3] Mohan.D, Pittman C.U., P.H. Steele Jr., Étude comparative de l'adsorption des ions Plomb par différents adsorbants, Colloïd Interface Sci.297 (2006) 489-504.

[4] Naseem .R and Tahir .S.S, Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. Wat. Res., 33(11) (2001) 3982-3986.

[5] Centre SPIN, méthode spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des mines de Saint-Étienne. 1997.

[6] Recherche google. Les effets des métaux lourds sur l'environnement. http://WWW.senat.fr/rap/100-2611. pdf. 14 décembre 2007.

[7] J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURELIER. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.

[8] C. TIFFREAU, Sorption du mercure II à l'interface eau/solide, étude expérimentale et modélisation, thèse de doctorat de l'université louis pasteur, Strasbourg, Juin 1996.

[9] Académie des sciences. Contamination des soles par des éléments en trace : les risques et leur gestion. Rapport 42. (1998).

[10] Darmendrail, D. ;Baize, D. ; Barbier, J. ; Freyssint, P. ; Mouvet, C. ; Salpéteur, I. ; Wavrer, P. Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. BRGM/RP-50518-FR, 93 p. (2000).

[11] Mckenzie, A B. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesuim in swttish Ombrophic peat. The science of the total environment, vol.203, 2, p. 115-127, (1997).

[12] Miquel, M. Rapport sur les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. N°261 Sénat. (2001).

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

[14] GHODBANE, L NOURI, O HADAOUI, M CHIHA. Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardous materials, Volume 152, Page 148-158, Issue 1, 21 March 2008.

[15] G. CHAPMAN. Toxicology considerations of heavy metals in the aquatic environment, In toxic materials in the aquatic environment. Orgon State University, WRI, Corvalis, OR, 1978.

[16] Académie des sciences. Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leurs gestion ; Rapport n°42 Août 1998.

[17] ROBERT N, JSTE C. Enjeux environnementaux et industriels-Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In: spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, (1999) p 15-37.

[18] A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS. Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC (1992) Press, 2nd ED.

[19] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. Lead-The facts. IC Consultants Ltd. (2001).

[20] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. 1995.

[21] Pichard .A. Plomb et ses dérives. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, p. 1-83. (2002).

[22] Micak N. Total and organic lead distribution in water, sediment and organism from the eastern. Adriatic coast. Chemical speciation and bioavailability; (1314), p 121-128. (2001).

[23] L. FISHBEIN. Sources, transports and alterations of metal compound: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).

[24] Recherche google. La pollution par les métaux lourds. http:/crdp.ac-amiens. fr/enviro/air/air-maj. 3-P 3-1 htm.5mai 2006.

[25] Recherche google. Cadmium. http://fr/ wikipédia. Org/wiki/ cadmium -html.16/01/2008.

[26] Recherche google. Effets du cadmium. http://www.lenntech. com / francais / feedback fr .httm. O2/02/2008.

[27] International chemical safety card.Lead chromat (VI). Luxembourg, CEC, IPCE, ICSC 0003, (1991).

[28] Lauwerys R. Toxicologie industrielle et intoxication professionnelles, 3e édition, Masson, Paris. (1990).

[29] Weiss, D., Shotyk, W., Kempf, O. Archives of atmospheric LeadPollution. Natur Wissenchaften. (1999).

[30] MATE. Principaux rejets industriels en france. Bilan de l'année 1998 février 2000.

[31] Othmer K. Encyclopaedia of Chemical Technology, 4e édition, vol. New York, Wiley Interscience Publ., 1995, pp. 69-157.

[32] Tucker, A., Buijst, H., van der Voet, E. Risks to health and the Environment Related to the Use of Lead in Products, TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).

[33] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. Lead-The facts. IC Consultants Ltd. (2001).

[34] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. L. Domingo. Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator. 1995.

[35] Pichard .A. Plomb et ses dérives. Ficher INERIS -DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° code 257-Version2. Doc, 1-83. (2002).

[36] Micak N. Total and organic lead distribution in water, sediment and organism from the eastern. Adriaticcoast. Chemical speciationand bioavailability; (1314), p 121-128. (2001).

[37] Desnous S. Le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS, DEP, Picardie, Amiens, (1998). 52p.

[38] HARTER. R.D. Effort of soil ph on adsorption of lead, copper, zink and nickel soil. SOC, Am jour, (1983), 47, p.47-51.

[39] Marcos. L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de nantes., p. 281. (2001).

[40] Morin. G. Determination of chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process. American mineralogist, vol, 84, p, 420-434. (1999).

[41] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E; Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. Environ Toxicol Chem, 19,3, 600-607. (2000).

[42] Alloway B. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd ED (1995).

[43] Jacques VARET, BRGM. Communication au colloque «Santé-Environnement, les risques cachés. 29 septembre 1999. »

[44] Morrow P.E. et coll. Pulmonary retention of lead: an experimental study in mam. Environnement Research, 21, pp. 373-384. 1980.

[45] Mohamed Chaker Ncibi, Borhane Mahjoub et Mongi Seffen, Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 21, n° 4, 2008, p. 441-449.

[46] BENSAHA Sofian. La décontamination des eaux usées sur un support naturel. Mémoire de Magister, université Abou Bekr Belkaid, TLEMCEN, 2010.

[47] FERHAT Mourade. Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence de Floculants Méniral Et Biologique. Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri, TIZI-OUZOU, 2012.

[48] Stoeckli F,.Lavanchy A,.Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 75-80 (1998).

[49] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseur de O- et N-glycosylation application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides.Thèse de de doctorat ; université de limoge, (2004).

[50] Suziki M. Adsorption engineering. Elsevier.1990.

[51] Sali M. A. Modélisation de l''adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale ; université de Neuchatel, 2002.

[52] Statterfield. C. N. Heterogenouscatalysis in practice ; cours dispensé au Massassuchet institut of technology, (1978).

[53] Greanga M. Procédé AD-OX d'élimination de poluants organiques non biodégradables. 2004.

[54] Brunauer S., et al : J. Am. Chem. Soc., Vol. 62.(1723).

[55] International Union of pure and applied Chemistry, Pure &Appl. Chem., 57,4, 603-619, 1985.

[56] Zabat N., Etude de l'adsorption de composes organique aromatique sur des alumino-silicates naturelle traités. Thèse de Magister. Université de annaba.

[57] F. Stoeckli, A. Guillot, D. Hugi-cleary; Microporous and Misoporous materials 51, 197, (2002).

[58] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2eme edition Revueamilioré. Ing/professeur à l'ecole polytechnique de Montréal.

[59] M. Bouvet. Transfert dans des soles routières des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytéchnique de Lorraine, Ensaia, 2005.

[60] V. Lenoble. Elimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solide innovants, Thèse de doctorat, Université de Limoge, (2003).

[61] A. Slygin ; AA. Frunmkin. Acta. phys. Chim. URSS ; 3, 791, (1935).

[62] Brunauer, «The Adsorption of gases and vapours». Oxford UniversityPress. (1994).

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

[64] Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbants and molecular sieves.Academic Press.

[65] Industrial aluminachimicals. ACS Monograph 184. 1986.

[66] C.EChittour, Physicochimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, p.415-17.

[67] http://WWW.esiee.fr/~info / a2si /maginfoesiee/maginfo_i5.html.

[68] http://WWW.esiee.fr/~alanit/IA/RN _ biblio/IA .pdf.

[69] http://WWW.esiee.fr/~alanit/IA/ Application _ des _RN.pdf.

Annexe

Annexe I : Architecture Du Modèle Neuronal Crée Par Matlab

