REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté de Technologie

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du Diplôme de Master :

Filière : Génie des procédés.

Spécialité : Génie des Procédés des Matériaux.

Caractérisation et modélisation d'un biomatériaux : Applications dans les traitements des polluants.

Présenté par :

Mr. HOCINE Ibrahim.

Mlle. MOUSSAOUI Lilia.

Proposé et Dirigé par :

Dr. BELHADJ Abd-Elmouneïm.

Mr. HENTABLI Mohamed.

Dr. KESKES Sonia.

Promotion 2020

Remerciement

*Avant tout, Nous tenons à remercier, **ALLAH** de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir ce modeste travail.*

*On remercie notre promoteur **Dr.BELHADJ Abd-Elmouneïm** et notre Co-promoteur **Dr. KESKES Sonia** d'avoir accepté de nous encadrés, et de nous avoir dirigés.*

*Un spécial remerciement à **Mr. Hentabli Mohamed** pour toutes les informations qui nous a donné, pour son aide et sa grande patience avec nous.*

Nos vifs remerciements s'adressent également à toute l'équipe de SAIDAL de Médéa.

*Enfin, On voudrait présenter nos sincères remerciements aux **jurés** qui ont pris la peine d'évaluer ce modeste travail.*

Dédicaces

À mes très chers parents Que Dieu les garde

À toute ma famille et mes amis

À tous ceux qui sont proches de mon cœur et dont je n'ai pas cité les noms

Je dédie ce modeste travail.

Hocine Ibrahim

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour leur amour, leur soutien et leur encouragement.

A vous mes chères sœurs Hanane, Radia et mes chers frères Mouloud et Abdelrahmen.

Ma Famille, elle qui m'a doté d'une éducation digne, son amour a Fait de moi ce que je suis aujourd'hui

A mon mari et ma belle-famille, père, mère, et sœurs pour leur encouragement

A mon adorable neveu Yanis et toutes mes amies et mes copines.

Moussaoui Lilia

Caractérisation et modélisation d'un biomatériaux dans l'application des traitements de polluants

Résumé

L'objectif de cette recherche est l'étude expérimentale et la modélisation des cinétiques d'adsorption par des biomatériaux, cette étude est divisée en deux parties :

Dans la première partie, est une contribution à la préparation des adsorbants naturel (biomatériau) dans le but de traitement des effluents pharmaceutiques et cosmétique. La procédure expérimentale c'était de préparer trois bio-adsorbants (luffa, cupressus (cyprès) et coquille d'amande) activé par deux méthodes thermique (étuve et micro-onde), pour connaître la capacité d'adsorption de chacun d'eux, On a étudié les cinétiques d'adsorption du ***méthylparaben*** , les résultats de la comparaison ont montré que le cyprès activé par le micro-ondes est le meilleur adsorbant, en suite nous avons essayé d'augmenter la capacité d'adsorption, pour cela six modifications physico-chimiques ont été testé, la performance des adsorbants modifiés a été évaluée selon leur capacité d'adsorption (en mode statique) de ***bleu de méthylène***.

Après les études cinétiques d'adsorption, une caractérisation à déférente conditions et une étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption tel que : le pH et la concentration initiale sur le meilleur adsorbant (cyprès activé par M-O) ont été faite.

Le but de la deuxième contribution est de construire un modèle mathématique basé sur l'intelligence artificielle qui est capable de prédire la quantité absorbée à l'équilibre (qe). Des fibres de charbon actif (FCA) ont été utilisées pour l'adsorption des certains phénols (phénol, 2-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 4-nitrophénol et 2,4-dinitrophénol).

Un ensemble de données expérimentales (littérature) de 129 points ont été exploités. Les entrées considérées pour la modélisation sont la température (T), la concentration (Ce) à l'équilibre et deux descripteurs (Point d'ébullition (MP) et densité (d) afin de différencier les polluants étudiés. Les données utilisées ont été prétraitées par analyse statistique pour garantir leur adéquation à la modélisation. Dans cette contribution, nous avons utilisé la machine à vecteurs de support (SVM) qui est une technique d'apprentissage supervisé pour développer un modèle capable de prédire la quantité adsorbée à l'équilibre (qe). Les résultats montrent une supériorité du modèle SVM démontrée par son coefficient de détermination (R^2) et la racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) de valeurs 0,997 et 0,027 (mmol / L) respectivement.

Mots clés : Cinétique d'adsorption, biomatériaux, effluents, bio-adsorbant, machines à vecteurs de support, analyse statistique, micro-onde, étuve, phénols, bleu de méthylène, méthylparaben.

توصيف ونمذجة لمادة حيوية لمعالجة الملوثات السائلة

الملخص

الهدف من هذا البحث هو الدراسة التجريبية ونمذجة حركية تفاعل الامتزاز بالمواد الحيوية ، وتنقسم هذه الدراسة إلى قسمين :

الجزء الأول ، هو مساهمة في تحضير الممتزات الطبيعية (المواد الحيوية)لغرض معالجة النفايات السائلة الصيدلانية والتجميلية .الإجراء التجريبي هو تحضير ثلاثة ممتزات حيوية (اللوفا ، سرو المتوسط وقشرة اللوز) تم تنشيطهم بطريقتين حراريتين (فرن وميكروويف)، لمعرفة قدرة الامتصاص لكل المواد تمت دراسة حركية تفاعل الامتزاز للميثيل بارابين ، وأظهرت نتائج المقارنة أن السرو المنشط بالميكروويف هو أفضل ممتز ، ثم حاولنا زيادة قدرة الامتصاص ، لذلك اجريت اختبارات لستة من التعديلات الفيزيائية والكيميائية ، وتم تقييم أداء الممتزات المعدلة وفقا لقدرتها على الامتصاص (في الوضع الثابت) للميثيلين الأزرق.

بعد الدراسات الحركية التفاعلية للامتزاز ،تم توصيف افضل ممتز الذي هو (السرو) واخضاعه تحت ظروف مختلفة ودراسة تأثير بعض الخصائص الفيزيائية والكيميائية على قدرته للامتزاز مثل :الاس الهيدروجيني والتركيز الابتدائي على السرو المنشط بواسطة الميكروويف .

الهدف من المساهمة الثانية هوانشاء نموذج رياضي قائم على الذكاء الاصطناعي قادر على التنبؤ بالكمية الممتصة في التوازن, تم استخدام ألياف الكربون المنشط لامتصاص بعض الفينولات (الفينول ، 2-كلوروفينول ، 4-كلوروفينول ترايكلوروفينول ، 4-نيتروفينول و 2،4-دينيتروفينول-2،4،6) .

تم استخدام مجموعة من البيانات التجريبية من 129 نقطة .المداخل التي تمت دراستها للنمذجة هي درجة الحرارة والتركيز عند التوازن واثنين من الواصفات نقطة الغليان والكثافة من أجل التفريق بين الملوثات التي تمت دراستها ,تمت معالجة البيانات مسبقًا عن طريق التحليل الإحصائي لضمان ملاءمتها للنمذجة، استخدمنا في هذه المساهمة آلة شعاع الدعم الالي وهي تقنية تعلم خاضعة للإشراف لتطوير نموذج قادر على توقع الكمية الممتزّة عند التوازن ,أظهرت النتائج تفوق نموذج آلة شعاع الدعم الالي الذي يظهر من خلال معامل التحديد وجذر متوسط الخطأ التربيعي 0.997 و 0.027 مليمول /لتر على التوالي.

الكلمات المفتاحية :حركية تفاعل الامتزاز ، المواد الحيوية ، النفايات السائلة ، الامتزاز الحيوي ، آلات الشعاع ، التحليل الإحصائي ، الميكروويف ، الفرن ، الفينولات ، الميثيلين الأزرق ، الميثيل بارابين.

Characterization and modeling of a biomaterial in polluant treatements

Abstract

The objective of this research is the experimental study and modeling of adsorption kinetics by biomaterials, this study is divided into two parts :

In the first part, it's about a preparation of natural adsorbants (biomaterials) for the treatment of pharmaceutical and cosmetic effluents. The experimental procedure was to prepare three bio-adsorbants (luffa, cupressus and almond shell) activated by two thermal methods (oven and microwave),in order to know the adsorption's capacity of each of them, the adsorption kinetics of methylparaben were studied, and the results of the comparison showed that the cupressus activated by the microwave is the best adsorbant, in the nest step we tried to increase the ability of the adsorption , by six physical and chemical modifications, the performance of the modified adsorbants was evaluated according to their ability of adsorption in static mode of methylene blue.

We have made a deferential characterization of the cupressus and we have also observed the influence of some physical and chemical parameters on adsorption ability such as : pH and initial concentration.

The purpose of the second contribution is to build a mathematical model based on artificial intelligence that is able to predict the amount absorbed in equilibrium (qe). fibers of activated carbon (FAC) were used for the adsorption of certain phenols (phenol, 2-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2,4.6-trichlorophenol, 4-nitrophenol and 2.4-dinitrophenol).

We used 129 points of experimental dataset (literature), The inputs considered for modelling are temperature (T), concentration (Ce) at equilibrium and two descriptors (Boiling Point (BP) and density (d) to differentiate between the pollutants studied. The data used were pre-processed by statistical analysis to ensure that they were adequacy to modelling. In this contribution, we used the support vector machine (SVM) which is a supervised learning technique to develop a model capable of predicting the amount adsorbed in equilibrium (qe). The results showed a superiority of the SVM model demonstrated by its determination coefficient R^2=0.997 and the root of the average quadratic error (RMSE) = 0.027 (mmol/L.

Keywords : Adsorption kinetics, biomaterials, effluents, bio-adsorbent, support vector machines, statistical analysis, microwave, oven, phenols, methylene blue, methylparaben.

Liste des abréviations et nomenclature

Ph : Potentiel hydrogène

UV/V : Ultra-violet visible

BM : Bleu de méthylène

$Zncl_3$: Chlorure de zinc

H_3PO_4 : Acide phosphorique

HCL : Chlorure d'hydrogène

$HN0_3$: Acide nitrique

H_2S : Sulfure d'hydrogène

NaOH : Hydroxyde de sodium

KOH : Hydroxyde de potassium

$Ca\ OH_2$: Hydroxyde de calcium

$Ca\ cl_2$: Chlorure de calcium

Na Cl : Chlorure de sodium

CH_2O : Méthanal

CH_3CH_2OH : éthanol

CO_2 : Dioxyde de carbone

N_2 : Diazote

m :la masse

C_0 : Concentration initiale

Do : Densité optique

qt : quantité adsorbée à temp (t)

qe : quantité adsorbée l'équilibre

R : Rendement

Ce : Concentration à l'équilibre

MP : Méthyle parabène

BM : Bleu de méthylène

Etv : étuve

MW : Micro-wave

MO : Micro-onde

CMO : Cupressus séché par micro-onde

FCA : Fibres de charbon actif

S : Surface

P : Pression

TCP : Trichlorophénol

DNP : Dinitrophénol

DCP : Dichlorophenol

NP : Nitrophenol

CP : Chlorophenol

SVM : Support vector machine

MM : Masse molaire

PE : Point d'ébulution

T : Température

qe (cal) : quantité adsorbée calculé

qe (exp) : quantité adsorbé expérimentale

RBF : Radial basis function

R^2 : Coefficient de détermination

RMSE : Erreur quadratique moyenne

TABLE DES MATIÈRES

Introduction Générale **1**

Chapitre I : polluants liquides et Adsorption **3**

I.1 Polluants liquides **3**

I.1.1 Introduction **3**

I.1.2 La pollution des eaux **3**

I.1.3 Les Types de pollution 4

I.1.3.1 La Pollution naturelle 4

I.1.3.2 La pollution industrielle 5

I.1.3.4 La pollution pharmaceutique 7

I.1.4 Méthodes appliqué contre la pollution **8**

I.1.4.1 Adsorption sur charbon actif **8**

I.1.4.2 Adsorption liquide 8

I.1.4.3 Bio-filtration 8

I.1.4.4 Ozonation 9

I.1.4.5 Condensation 9

I.1.4.6 Les procédés Hydrothermales Oxydation Option (HOO) 9

I.1.4.7 Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide) 9

I.1.4.8 Les procédés électrochimiques d'oxydation 10

I.1.4.9 Bombardement électronique 10

I.1.4.10 Photodissociation directe (UV) 10

I.1.4.11 Photo-catalyse hétérogène 10

I.1.4.12 Procédés plasmas 10

I.2 ADSORPTION **12**

I.2.1 Introduction **12**

I.2.2 Définitions **12**

I.2.2.1 Le phénomène d'adsorption 12

I.2.2.2 Adsorption statique 12

I.2.2.3 Adsorption dynamique 13

I.2.2.4 Les adsorbants 13

I.2.3 Les types d'adsorbants **13**

Les charbons actifs 13

Les gels de silice 13
Les zéolites 13
Les polymères réticulés 13
I.2.4 Types d'adsorption 14
I.2.4.1 Adsorption chimique (ou chimisorption) 14
I.2.4.2 Adsorption physique (ou physisorption) 14
I.2.5 Classification des isothermes 14
I.2.6 Isothermes d'adsorption 15
I.2.6.1 L'isotherme linéaire 15
I.2.6.2 L'isotherme de Freundlich 16
I.2.6.3 L'isotherme de Langmuir 17
I.2.6.4 L'isotherme de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller) 18
I.2.6.5 Isothermes d'Henry **..... 19**
I.2.6.6 Isotherme d'Hill-Deboer 19
I.2.6.7 Isotherme de Fowler-Guggenheim 20
I.2.6.8 Isotherme Dubinin-Radushkevich 20
I.2.6.9 Isotherme de Temkin 21
I.2.6.10 Isotherme de Flory-Huggins 21
I.2.6.11 Isotherme d'Elovich 21
I.2.6.12 Isotherme de Langmuir-Freundlich 21
I.2.6.13 Isotherme de Toth 22
I.2.6.14 Isotherme de Bauder 22
I.2.6.15 Isotherme de Fritz et Schlunder 22
I.2.7 Mécanismes d'adsorption 23
I.2.7.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions 23
I.2.7.2 Adsorption par liaison hydrogène 25
I.2.7.3 Adsorption par les forces de Van der Waals 26
I.2.7.4 Rétention hydrophobe 27
I.2.8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 27
I.2.9 Applications 29
Conclusion 30

Chapitre II : Notions théoriques sur la modélisation

II.1. Machines à vecteur support 31
II.1.1. Introduction 31
II.1.2. Apprentissage statistique 31

II.1.3. SVM binaires **32**
II.1.3.1. SVM à marge dure 33
II.1.3.2. SVM à marge souple 36
II.1.4. Principe de fonctionnement général des SVM **37**
II.1.5. Linéarité et non-linéarité **38**
II.1.6. SVM pour la régression **38**
II.1.6.1. Utilisation des noyaux 40
II.1.6.2. Les noyaux 41
II.1.7. Implémentation des SVMs **42**
II.1.8. Tuning de modèle (Réglage du modèle) **44**
II.1.8. 1.Taux de reconnaissance 44
II.1.8. 2. Matrice de confusion 44
II.1.9. Évaluation du modèle **45**
II.1.9.1. Réglage du *C* "chemin de régularisation" 46
II.1.9.2. Méthode HoldOut 47
II.1.9.3. Validation croisée (cross validation) 47
II.2. Algorithme de Libellule (Dragonfly Algorithm) **48**
II.3. Méthode d'ajustement de courbe non linéaire (Lsqcurvefit). **49**
II.4. Conclusion **49**

Chapitre III : Etude Expérimentale et Modélisation de Phénomène d'adsorption des Polluants par Bio-Adsorbant

Contribution A : Préparation et application

III.A.1. Introduction **51**
III.A.2. Matériels et méthodes **51**
III.A.2.1. Matériels 51
III.A.2.1.2 Produits utilisés : **54**
III.A.2.1.2.1 Les adsorbats (polluants) 54
a.1 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle parabène 54
a.2.1 Utilisation cosmétique et pharmaceutique 55
a.2.2 Utilisation alimentaire 55
a.3 Toxicité 55
b. Bleu de Méthylène : 56
b.1 Caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène : 57
b.2 Utilisation : 57
b.3 Toxicité du bleu de méthylène 58

b.4.1 Dangers évidents 58
b.4.2 Dangers à long terme 58
III.A.2.1.2.1.1 Réglementation sur les rejets 59
III.A.2.1.2.2 Autre produit 59
III.A.2.1.2.3 Les bio adsorbants 60
a. Luffa cylindrique : 60
b.Cupressus 60
b.2 Utilisation 61
c. La coquille d'Amande : 61
III.A.2.2. Méthode 63
III.A.2.2.1 Préparation des adsorbants 63
a.Coquille d'amande 63
b. Cupressus (cyprès) 64
c. Luffa : 64
III.A.2.2.2 La fabrication de charbon actif 65
III.A.2.2.3 Modification des bio absorbants 66
a.Première modification 66
b.Deuxième modification 67
c.Troisième modification 67
d.Quatrième modification 68
e.Cinquième modification 68
f.Sixième modification 69
III.A.3 Résultat discussion 70
III.A.3.1. Courbe d'étalonnage 70
a. Méthyle parabène 70
b. Bleu de méthylène 70
III.A.3.2 Choix de bio adsorbant 71
III.A.3.2.1. Calcul de la quantité adsorbée en fonction de temps (qt) et le rendement 72
III.A.3.3. L'effet de modification : 76
III.A.3.4 Etude de l'effet de quelques paramètres opératoires 81
a. L'effet de concentration initiale 81
b. L'effet de pH initiale 86
III.A.3.5 Synthèses bibliographiques……89
III.A.3.6 Conclusion……90

Contribution B : Modélisation par SVM

III.B.1 L'adsorption de certains phénols substitués sur des fibres de charbon actif (FCA)..... 92
III.B.1.1 Les phénols et le FCA 92
III.B.1.2 Expérimentale..... 92
III.B.1.2.1 Matérielles 92
III.B.1.2.2 Caractérisations des (FCA) 92
III.B.1.2.3 Procédure d'adsorption 93
III.B.1.3 Résultats et discussions..... 94
III.B.1.3.1 Les isothermes d'adsorption..... 94
III.B.1.3.2 Effet de PH..... 97
III.B.1.3.3 Mécanisme d'adsorption 98
III.B.1.3.4 Les études cinétiques..... 99
III.B.1.3.4.1 Le raccord cinétique..... 99
III.B.2 Modélisation par SVM..... 101
III.B.2.1 Conception de la topologie de SVM..... 101
III.B.2.2. Analyse de base de données expérimentale..... 101
III.B.2.3 Normalisation de la base de données..... 102
III.B.2.4 Mise en forme des données..... 102
III.B.2.5 Optimisation de SVMR..... 103
III.B.2.6. Interprétation des résultats de modélisation par SVM..... 103
III.B.2.6.A) Résultats avec noyau Polynomial 103
III.B.2.6.B) Résultats avec Gaussien RBF..... 104
III.B.2.7 Représentation graphique du meilleur modèle 105
III.B.2.8 Comparaison de (R^2) entre les modèles de littérature et de SVM..... 110
III.B.2.9Conclusion……111

Conclusion Générale……..112

Références Bibliographiques……114

Liste des Figures

Chapitre I

Figure I 1:Pollution naturelle 5
Figure I 2:Pollution industriel 6
Figure I 3: Classification des isothermes 14
Figure I 4:Evaluation graphique des constantes d'adsorption du modèle de Freundlich..... 16
Figure I 5:Allure de la courbe de l'isotherme de Freundlich 17
Figure I 6:Allure de l'isotherme de Langmuir 18
Figure I 7:Allure de l'isotherme BET 19
Figure I 8:échange cationique 23
Figure I 9:Schéma des étapes de l'échange anionique..... 24
Figure I 10:Schéma du montage de la chromatographie d'échange ionique 24
Figure I 11:Nature du groupement ionique selon la nature de la membrane (échangeuse d'ions)..... 25
Figure I 12:Structure tétraédrique locale formée par les molécules d'eau..... 26
Figure I 13:schéma de l'action des forces de Van der Waals 27

Chapitre II

Figure II 1: SVM binaire..... 33
Figure II 2:SVM binaire à marge souple..... 36
Figure II 3:Exemple d'un hyperplan séparateur [49] 37
Figure II 4: Exemple de marge maximal (hyperplan valide) 38
Figure II 5:a) Cas linéairement séparable, b) Cas non linéairement séparable 38
Figure II 6:Hyper-tube modélisant la fonction de régression 39
Figure II 7: Utilisation des noyaux pour la résolution de la régression non linéaire. 40
Figure II 8:Organigramme de l'algorithme génétique coupler avec lsqcurvefit 49

Chapitre III Contribution A

Figure III.A 1:Structures chimique de méthyle parabène 54
Figure III.A 2:structure chimique du bleu de Méthylène..... 57
Figure III.A 3:Luffa Cylindrica..... 60
Figure III.A 4:Etapes de formation de la graine du Cupressus sempervirens L [92]..... 61
Figure III.A 5:Coquilles d'amande. 62
Figure III.A 6:localisation de l'université Yahia Fres sur google maps. 63
Figure III.A 7:étapes de prés traitement de l'échantillon (coquille d'amande). 63
Figure III.A 8:étapes des prés traitement de l'échantillon (cupressus)..... 64
Figure III.A 9:poudre obtenue après séchage..... 64
Figure III.A 10:Lavage, séchage et broyage du luffa..... 65
Figure III.A 11:échantillon traité par la 1 ié r modification..... 67
Figure III.A 12:échantillon traité par la 2 éme modification. 67
Figure III.A 13:échantillon traité par la 3 éme modification. 68
Figure III.A 14:échantillon traité par la 4 éme modification. 68
Figure III.A 15:échantillon traité par la 5 éme modification. 69
Figure III.A 16:échantillon traité par la 6 éme modification. 69
Figure III.A 17: Courbe d'étalonnage du méthyle parabène..... 70

Figure III.A 18:Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène. 71
Figure III.A 19:schéma représentant l'expérience. 72
Figure III.A 20:: Quantité de MP adsorbé en fonction du temps par l'amande séchée par micro-onde. 73
Figure III.A 21:Quantité de MP adsorber en fonction du temps par l'amande séchée par étuve. 73
Figure III.A 22:Quantité de MP adsorber en fonction du temps par le luffa séché par micro-onde. 74
Figure III.A 23:Quantité de MP adsorber en fonction du temps par cupressus séchée par étuve. 74
Figure III.A 24:Quantité de MP adsorber en fonction du temps par cupressus séchée par micro-onde. 75
Figure III.A 25:histogramme représentant la quantité du méthyle parabène adsorbée par les bio adsorbants. 75
Figure III.A 26:schéma représentant l'expérience 76
Figure III.A 27:Quantité de MB adsorbé en fonction du temps par La préparation 1. 77
Figure III.A 28: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 2. 78
Figure III.A 29:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 3. 78
Figure III.A 30: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par La préparation 4. 79
Figure III.A 31:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 5. 79
Figure III.A 32:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par La préparation 6. 80
Figure III.A 33:histogramme représentant le rendement et la quantité du bleu de méthylène adsorbée par les six préparations (modification). 81
Figure III.A 34:la quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,003745 mg/ml. 82
Figure III.A 35: la quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0046684 mg/ml. 83
Figure III.A 36: la quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,00578 mg/ml. 83
Figure III.A 37: la quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,006823 mg/ml. 84
Figure III.A 38: Quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0074386 mg/ml. 84
Figure III.A 39: la quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0085402 mg/ml. 85
Figure III.A 40:Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption. 85
Figure III.A 41: Variation de la quantité d'adsorption de BM en fonction de la concentration à l'équilibre. 86
Figure III.A 42:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation 87
Figure III.A 43: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation 88
Figure III.A 44:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation 88
Figure III.A 45:Variation de pH en fonction du temps**.** 89

Chapitre III Contribution B

Figure III.B 1 : Les isothermes d'adsorption des phénols 95
Figure III.B 2 : Effets du pH de la solution sur l'adsorption des phénols : 25°C, concentrations initiales : 1,5 mmol/L pour le phénol, 2-CP et 4-CP, 1,85 mmol/L pour le DCP, 2 mmol/L pour le TCP, 4-NP et le DNP. 98

Figure III.B 3: Cinétique d'adsorption des phénols sur les PCA : 25 °C, concentration initiale de 1,5 mmol/L. 100
Figure III.B 4 : Méthodologie de modélisation par SVM. 101
Figure III.B 5: Distribution des interactions binaires des facteurs. 102
Figure III.B 6: Régression linéaire entre la qe expérimentale et la qe calculée par le SVM avec fonction de noyau Polynomiale. 105
Figure III.B 7: Régression linéaire entre la qe expérimentale et la qe calculée par le SVM avec fonction de noyau Gaussien 106
Figure III.B 8: Isotherme d'adsorption de phénol sur FCA 106
Figure III.B 9: Isotherme d'adsorption de 2-chlorophenol sur FCA 106
Figure III.B 10: Isotherme d'adsorption de 4-chlorophenol sur FCA 107
Figure III.B 11: Isotherme d'adsorption de 2,4 – Dichlorophenol sur FCA 107
Figure III.B 12: Isotherme d'adsorption de 2,4,6 – Trichlorophenol sur FCA 108
Figure III.B 13: Isotherme d'adsorption de 4-Nitrophenol sur FCA 108
Figure III.B 14: Isotherme d'adsorption de 2,4-Dinitrophenol sur FCA 109

Liste des Tableaux

Chapitre II

Tableau II 1:Exemples de noyaux 41
Tableau II 2:Matrice de confusion pour la classification binaire 45

Chapitre III Contribution A

Tableau III.A 1:Caractéristiques physico-chimiques du méthyle parabène. 54
Tableau III.A 2:Toxicité du méthyle parabène 56
Tableau III.A 3:structure chimique du bleu de Méthylène 57
Tableaau III.A 4:Valeurs limites de quelques paramètre pour les effluents textiles. 59
Tableu III.A 5:d'autres produits chimique utilisés 59
Tableau III.A 6:Composition chimique des coquilles d'amandes [96]. 62
Tableau III.A 7:la concentration en fonction de l'absorbance. 70
Tableau III.A 8:la concentration du bleu de méthylène en fonction de l'absorbance 71
Tableau III.A 9:la quantité du méthyle parabène adsorbée par les bios adsorbants et le rendement. 76
Tableau III.A 10: Tableau récapitulatif de l'effet de la modification sur l'adsorption du BM sur CMO de la 6 éme modification 80
Tableau III.A 11: Tableau récapitulatif de l'effet de la concentration sur l'adsorption du BM sur CMO de la 6 éme modification. 82
Tableau III.A 12:Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption du BM sur CMO de la 6 éme modification. 87
Tableau III.A 13: Synthèses bibliographiques……..90

Chapitre III Contribution B

Tableau III.B 1:Les Constantes de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption des phénols sur les FCA à 25 °C. 100
Tableau III.B 2 : Paramètres statistiques des paramètres d'entrée et de sortie 101
Tableau III.B 3 : Les paramètres du modèle avec fonction de noyau polynomiale 104
Tableau III.B 4 : Les paramètres du modèle SVM avec fonction de noyau Gaussian 105
Tableau III.B 5: Comparaison des (R^2) 110

Introduction Générale

Introduction Générale

L'Homme est une partie intégrante des écosystèmes terrestres. Pour répondre à ses besoins sans cesse plus importants en termes alimentaire et sanitaire, il a synthétisé volontairement toutes sortes de molécules de plus en plus complexes, comme les médicaments à usage médical ou vétérinaire, les produits phytosanitaires, les plastifiants, etc. Ses activités ont généré ou augmenté la présence naturelle d'autres contaminants, sans réelle maîtrise de leur gestion. Il a modifié les cycles naturels, comme celui de l'eau, en dégradant sa qualité et en cherchant à canaliser son écoulement. On entend par substances polluantes pour l'eau celles qui rendent l'eau impropre à sa consommation ou qui dégradent certaines de ses propriétés. Parmi ces composés, outre certains composés biologiquement dégradables comme les substances nutritives, on compte aussi de nombreux polluants difficilement voire pas dégradables, par exemple ceux qui contiennent des huiles minérales, des résidus de pesticides, des métaux ou des hydrocarbures halogénés. Dans le cas idéal, les déchets organiques se décomposent par autoépuration biologique jusqu'à minéralisation complète pour finir sous forme de substances inorganiques. D'autres polluants, introduits dans l'environnement par l'industrie, sont pratiquement réfractaires à toute forme de dégradation par voie biologique. Leur teneur augmente dans les eaux, les sédiments et les organismes aquatiques[1].

Alors l'homme a commencé à penser comment lutter contre ces effluents qui détruisent son environnement et il a réussi à effectuer de nombreux procédés parmi eux : la coagulation, le traitement biologique ou l'adsorption, ces procédés sont efficace mais dans la plupart des cas, très onéreux ; ce qui a poussé le chercheurs à s'orienter vers des procédés de traitement utilisant des matériaux naturels tels que les argiles, les zéolithes, les matières agricoles (sciures de bois, charbons actifs, déchets agricoles,...).

C'est dans ce cadre que s'inscrit le travail de Thèse présenté dans ce mémoire. Nous avons choisi de travailler sur la technique de l'adsorption comme procédé d'élimination de polluant en utilisant des biomatériaux, matériaux carbonés commerciaux ou en développement.

Il est bien connu que leur utilisation est gouvernée par des caractéristiques texturales (surface spécifique, la distribution poreuse,) ou encore par la chimie de surface. La

concentration de ces éléments dépend de la nature du précurseur organique utilisé ainsi que de la méthode d'activation. Par ailleurs les différents groupements fonctionnels résultants vont contribuer au caractère acido-basique de la surface. Il s'ensuit que les adsorbats peuvent être retenus plus fortement et en quantité plus importante. A I ‘inverse, la présence de groupements fonctionnels à l‘entrée des pores peut en bloquer partiellement l‘accès et donc limiter l’accès aux sites énergétiquement les plus favorables et ainsi limiter l‘adsorption. Par ailleurs la présence d'humidité dans les flux à traiter modifient fortement les capacités, ceci étant notamment dû aux effets de compétition, effet l‘eau et les autres sondes[2].

Ce mémoire est donc composé de trois chapitres :

Le premier chapitre nous aborderons le problème de la pollution (liquide) des eaux posées par les industries et les principaux moyens d'abattement utilisés pour ces composés puis nous introduirons les notions de base de l‘adsorption.

Dans le deuxième chapitre on a présenté des notions théoriques sur la Machine à vecteurs de support qui est la méthode utilisée pour la modélisation.

Et pour le troisième chapitre, qui est le dernier comporte deux contributions :

-Contribution A : représente l’étude Expérimentale de l'adsorption des Polluants par Bio-adsorbant (préparation et applications).

-Contribution B : Modélisation de Phénomène de L'adsorption de certains phénols par les fibres de charbon actif en utilisant le SVM (support vector machine) ou machine à vecteurs de support.

CHAPITRE I

Polluants liquides et Adsorption

I.1 Polluants liquides

I.1.1 Introduction

La quasi-totalité des activités industrielles utilisant de l'énergie et des matières premières dans leurs procédés produisent des effluents que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel[3].
L'eau est le dissolvant universel, elle est utilisée et ensuite rejetée, contenant souvent des polluants en suspension, flottants et dissous. Suite à la croissance et l'expansion des secteurs industriels, l'assimilation de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans les rivières et les lacs ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement de la pollution[4].

Le procède de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés , par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [5].

Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur la pollution des eaux et le procède de traitement par adsorption.

I.1.2 La pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (où) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels[6].
Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :
-Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées domestiques, etc. Cette diminution de l'O_2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.
-La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, de

l'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [7] .

-Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [8]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [9].

-Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

-La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L'ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [10] .

I.1.3 Les Types de pollution

I.1.3.1 La Pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. Des irruptions volcaniques, des épanchements sous-marins d'hydrocarbures... peuvent aussi être à l'origine de pollutions[11]. Les polluants naturels peuvent être :

- Des particules minérales (embruns marins, corrosion de roches, érosion des sols).
- Des particules vivantes (bactéries, virus, champignons microscopiques).
- Des particules (pollens).
- Des gaz (radon, dioxyde de carbone, ozone).

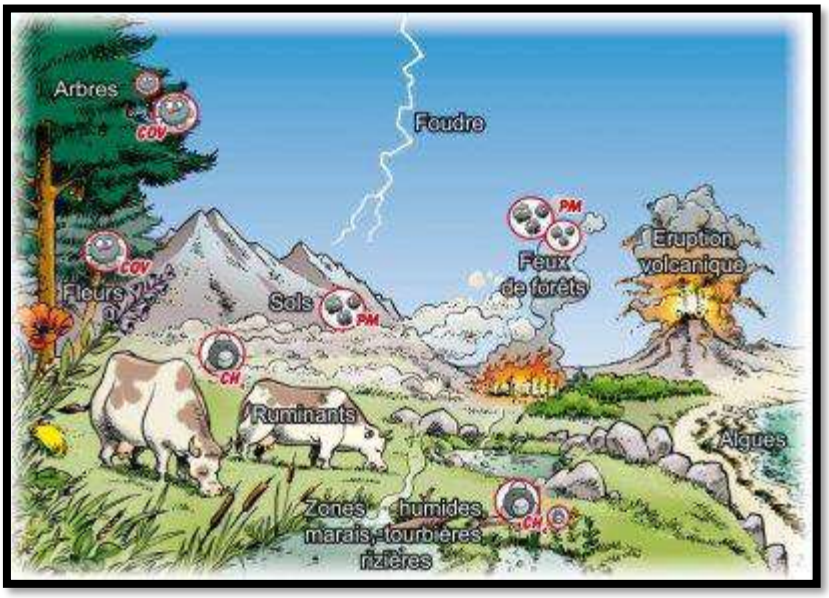


Figure I 1:Pollution naturelle

I.1.3.2 La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [12] .

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.[13].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

-des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).

-des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).

-des métaux (traitements de surface, métallurgie).

-des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).

-des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).

-des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs).

-Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [14], mobilisent également l'attention des acteurs impliqués dans la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

-Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité

peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [15]



Figure I 2:Pollution industriel

I.1.3.3 La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse

S'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [16] .

-Les matières organiques fermentescibles (MOF) constituent, de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) sont notamment issues des effluents domestiques, mais également des rejets industriels (industries agro-alimentaires, en particulier). La première conséquence de cette pollution réside dans l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien compréhensibles sur la survie de la faune.

-Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

I.1.3.4 La pollution pharmaceutique

Les résidus de médicaments représentent les rejets de médicaments dans l'environnement. Le terme (résidus de médicaments) désigne la molécule mère ainsi que ses métabolites, qu'ils soient issus d'une dégradation biologique après passage dans les reins, le foie ou un autre organe, ou issus d'une transformation dans l'environnement par hydrolyse, photolyse, etc.[17].

Les résidus de médicaments retrouvés dans l'environnement proviennent de deux grands types de sources :

-les sources diffuses, représentées par les excrétas humains après collecte dans les réseaux d'assainissement et á la sortie des stations de traitement ; la quantité retrouvée dans les eaux dépend donc, pour cette voie d'entrée, de la consommation faite par la population. Celle-ci vieillissant et augmentant, les quantités consommées et ainsi rejetées ne font que croitre.
-les sources plus ponctuelles, résultant des pertes lors des procédés industriels de fabrication ou des rejets issus d'activités d'élevage, soit directement dans le milieu (activités piscicoles par exemple), soit par ruissellement, notamment après épandage sur les sols agricoles.
-Les rejets des établissements de soins constituent une source particulière de contamination car les eaux usées d'établissements de soins ont un profil spécifique ; elles contiennent principalement des anti-infectieux, des détergents-désinfectants, des produits de contraste iodés et des anticancéreux. Les effluents n'étant pas traités sur place dans la plupart des cas (sauf pour quelques établissements possédant leur propre système de traitement de leurs effluents), ces rejets se retrouvent dans les stations de traitement des eaux usées et le milieu aquatique[17].

Les dangers et le risque pour la santé humaine :

L'exposition humaine aux résidus de médicaments présents dans l'environnement est quasi-inévitable. Aucun milieu aquatique (eaux souterraines, eaux de surface, eaux traitées, eau destinée á la consommation humaine) n'est totalement exempt de contamination par des principes actifs.

Si certains médicaments se retrouvent seulement á l'état de traces (ex.: Amoxicilline, atenolol, érythromycine), d'autres sont capables de rester présents á des taux non négligeables même après traitement de l'eau en station d'épuration et en station de potabilisation(acide salicylique 102 ng/L, Oxazepam 91 ng/L, paracétamol 71 ng/L)[17].

I.1.4 Méthodes appliqué contre la pollution

Parmi les méthodes appliquées contre la pollution :

I.1.4.1 Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur une surface sans modifier la structure chimique de ces molécules. Les adsorbants doivent donc présenter une grande surface spécifique, soit naturellement comme les gels de silice, soit suite à un traitement, comme les charbons actifs. Pour ces derniers, la surface spécifique peut aller de 300 à 1 700 m^2/g ; leur efficacité dépend aussi de la granulométrie, de la teneur en cendres, de la densité et de la porosité.

Différents procédés sont mis en œuvre pour assurer la régénération des charbons actifs. La régénération thermique est le procédé le plus fréquemment utilisé. Le traitement peut aussi aller jusqu'au grillage superficiel de l'adsorbant, en se limitant à une température de 950°C. Le chauffage peut être obtenu par effet joule, par rayonnement infrarouge ou par des brûleurs à gaz ou au fioul. Des essais de régénération de charbon actif ont également été menés avec un chauffage par induction électromagnétique et par micro-ondes.

I.1.4.2 Adsorption liquide

Dans cette technique, aussi appelée lavage des gaz, le gaz est mis en contact avec un liquide dans lequel il transfère les molécules odoriférantes. Après lavage, un dévésiculeur sépare le liquide pollué du gaz épuré. La technologie dépend des polluants à éliminer et de l'efficacité recherchée. Cette solution, assez répandue, convient par exemple à des gaz faiblement concentrés en anhydride sulfureux.

I.1.4.3 Bio-filtration

La bio-filtration consiste en une transformation biologique où des micro-organismes se nourrissent des matières polluantes et les produits de la digestion ne sont plus nocifs pour l'environnement.

Le bio-filtre ne s'applique qu'à des composés biodégradables, c'est-à-dire des composés inorganiques ou certains composés organiques, tels que l'ammoniac, les nitrates ou substances soufrées dans certaines conditions.

Ce système permet souvent, surtout s'il est couplé à une unité de lavage de gaz en amont, d'obtenir une efficacité supérieure à 95 % sur l'ammoniac, les amines, l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, etc. Cette technique concerne principalement les gaz issus de procédés agroalimentaires, tels que l'équarrissage, la production de plats préparés, la production d'arômes et de parfums, ou encore la transformation de café et de cacao.

I.1.4.4 Ozonation

L'ozone, O_3, est très oxydant, donc chimiquement instable. En contact avec les molécules avides d'oxygène il permettra aisément une oxydation de celles-ci. Son principal avantage, par rapport aux autres méthodes, est de pouvoir désodoriser certains composés en très faible quantité, tels que les composés soufrés (H_2S, mercaptans et sulfures organiques), les dérivés azotés, les cétones, les aldéhydes et les acides gras de l'industrie alimentaire, ainsi que certaines amines.

I.1.4.5 Condensation

L'air humide et pollué est dirigé dans un complexe où la vapeur d'eau est condensée et où une grande partie des poussières, particules, graisses et odeurs, est piégée. L'air sec réintroduit dans le local, tandis que les condensations sont évacuées. Le champ de prédilection de cette technique peu coûteuse en fonctionnement, est l'agro-alimentaire, les cuisines centrales et professionnelles ainsi que les centres sportifs et les vestiaires [18].

I.1.4.6 Les procédés Hydrothermales Oxydation Option (HOO)

Les procédés Hydrothermales Oxydation Option, consistent en une minéralisation à basse température de la matière organique (généralement les eaux usées, pesticides, huiles et solvants usagés, déchets complexes et/ou toxiques et réfractaires, boues biologiques issues du traitement de l'eau, etc.). Cette technique met en jeu deux paramètres : la pression pour obtenir une solubilité totale de l'oxygène et la température pour activer les réactions. On parle d'oxydation sous-critique (oxydation voie humide) ou supercritique selon la pression et la température critique de l'eau (218,3atm et 374,1°C). Le principe de l'oxydation hydrothermale (OHT) ou oxydation dans l'eau supercritique consiste à « brûler sans flamme » des déchets organiques aqueux dans une enceinte confinée qui permet le contrôle des effluents. Ce procédé est une solution écologiquement satisfaisante car il permet d'obtenir des produits finaux non toxiques (dioxyde de carbone, eau, azote). Les émissions gazeuses de dioxine, d'oxydes d'azote ou de soufre et de poussières acides sont inexistantes.

I.1.4.7 Le procédé d'oxydation catalytique à l'air humide (oxydation par voie humide)

L'avantage de ce procédé (« catalytic wet air oxydation ») est qu'il est efficace tant pour les composés organiques que pour les composés inorganiques. Ce procédé utilise l'air comme élément oxydant. L'air est mélangé avec l'effluent à traiter et passe dans un catalyseur, sous haute pression (15-60 bars) et haute température (120-310°C). Les composés organiques (et certains produits inorganiques) sont oxydés dans la phase liquide lors du contact avec l'air

sous pression largement supérieure à la pression de saturation de l'eau. Cela permet au mécanisme d'oxydation d'avoir lieu à des températures inférieures à celles nécessaires dans un incinérateur.

I.1.4.8 Les procédés électrochimiques d'oxydation

Dans les procédés électrochimiques, l'oxydation des molécules polluantes a lieu dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où la solution contaminée est traitée en utilisant des anodes de Pt, PbO_2 ou SnO_2 à forte surtension pour O_2. Cette oxydation est soit directe soit assistée par un médiateur chimique oxydant électro-généré.

I.1.4.9 Bombardement électronique

Le bombardement électronique des molécules polluantes consiste à bombarder l'effluent à traiter par un faisceau d'électrons dont l'énergie est comprise entre 1 et 3 MeV, et une intensité de 2 $kA.cm^{-2}$. L'impact électronique sur la molécule d'eau permet de produire des espèces oxydantes tels que le OH^- et bien d'autres.

I.1.4.10 Photodissociation directe (UV)

Dans certains cas, la dégradation des polluants organiques peut être faite par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photo excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits.

I.1.4.11 Photo-catalyse hétérogène

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés, on peut citer : TiO_2, ZnO, et bien d'autres. Le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photo catalytique favorable au traitement des composés organiques.

I.1.4.12 Procédés plasmas

Le plasma se défini comme un milieu ionisé qui s'obtient en faisant circuler un gaz (neutre) entre au moins deux électrodes reliées à une source haute tension. Ce procédé permet de générer en fonction du gaz vecteur, une large gamme d'oxydants très réactifs : pour un plasma d'air humide, les espèces majoritairement rencontrées sont les radicaux (OH^-, O^-, HO2, NO^+) et les espèces réactives stables (O_3, H_2O_2 et les NOx). L'oxydation des molécules polluantes

par plasma peut s'opérer en phase gazeuse, en phase liquide, en phase solide ou en milieu diphasique. Cette souplesse permet donc de traiter des cibles variées (air, liquide et sol). En ce qui concerne le traitement des liquides par le procédé plasma, sa non sélectivité vis à vis des polluants, fait qu'on l'utilise pour des polluants organiques de natures variées (polluants solubles dans l'eau, les polluants volatiles et des polluants intermédiaires)[19] .

I.2 ADSORPTION

I.2.1 Introduction

L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour éliminer les polluants des milieux contaminés[20]. La technique est basée sur la propriété de certains matériaux adsorbants de fixer des molécules organiques de la phase liquide. Il s'agit donc d'un transfert de masse de la phase liquide vers la phase solide à laquelle le composé organique a tendance à se lier en raison d'interactions préférentielles. L'adsorption des molécules organiques est une technique de traitement efficace[21]. Les aspects thermodynamiques et cinétiques, devraient être pris en compte pour en savoir plus sur ses performances et ses mécanismes. la performance cinétique d'un adsorbant donné est également à une grande importance pour l'application pilote[20]. Il trouve son application dans différentes industries (pétrolière, chimique, pharmaceutique, etc…), et contribue amplement à résoudre des problèmes de pollution et notamment l'eau. Beaucoup de matériaux adsorbants comme les charbons actifs et les zéolithes sont utilisés depuis longtemps. Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été entreprises pour développer des alternatives nouvelles de fabrication et d'utilisation d'adsorbants économiques comme par exemple des matériaux naturels abondant ou des sous-produits ou de déchets de l'industrie qui exigent peu de transformation [22].

I.2.2 Définitions

I.2.2.1 Le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène général basé sur un processus de réaction physique ou chimique, résultant de l'interaction entre un solide (adsorbant) et un gaz / liquide (réfrigérant). L'adsorption peut être divisée en adsorption physique, qui est causée par les forces de Van der Waals, et adsorption chimique, dans laquelle une réaction chimique est impliquée. C'est un processus exothermique dû au changement de phase liquide-gaz[23].

I.2.2.2 Adsorption statique

Le principe général des adsorptions en réacteur statique consiste à confiner un échantillon d'adsorbant dans une enceinte close, dans laquelle une concentration initiale en polluant est introduite. Le suivi de la concentration dans le ciel gazeux en fonction du temps permet de tracer les courbes de cinétiques d'adsorption, les équilibres atteints permettent de tracer les isothermes d'adsorption[24] .

I.2.2.3 Adsorption dynamique

Les procédés de séparation par adsorption dynamique sont conduits au moyen de colonnes remplies d'adsorbant appelées adsorbeurs.

L'hydrodynamique de la colonne est liée aux fluides et à la colonne utilisée, Les principaux paramètres qui interviennent sont : la nature des fluides (état, viscosité, densité), le débit des fluides , les grandeurs géométriques de la colonne (hauteur, diamètre), les caractéristiques du garnissage (type, taille, densité, etc.) [25] .

I.2.2.4 Les adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels ont généralement des surfaces spécifiques au-delà de 100 m^2/g, atteignant même quelques milliers de m^2/g. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm [26].

I.2.3 Les types d'adsorbants

Les adsorbants industriels les plus courants sont les suivants :

Les charbons actifs : adsorbants formés par calcination de différentes matières organiques, suivi d'une étape d'activation. Ils présentent une distribution de taille d'assez large qui est fonction des conditions de fabrication. La surface interne est essentiellement hydrophobe et va permettre l'adsorption de molécules non polaires.

Les gels de silice : adsorbants présentant une distribution assez large de taille de pores, se situant à l'échelle des méso-pores. Ils ont une capacité à adsorber aussi bien les molécules polaires qu'apolaires, souvent par condensation capillaire.

Les zéolites : adsorbants caractérisés par une structure cristalline régulière parfaitement définie, le plus souvent constitués de silico-aluminates. Cette structure, généralement microporeuse, varie selon la méthode de fabrication et la composition en silicium et aluminium. Les zéolites sont utilisées comme tamis moléculaires pour leur faculté à ne pas adsorber les molécules plus grandes que la taille de leurs pores.

Les polymères réticulés : auxquels est conférée une structure micro ou nano-poreuse, ou encore une fonctionnalité chimique, par exemple échangeuse d'ions. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques[26].

I.2.4 Types d'adsorption

I.2.4.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption[26].

I.2.4.2 Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées [26].

I.2.5 Classification des isothermes

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification suivante :

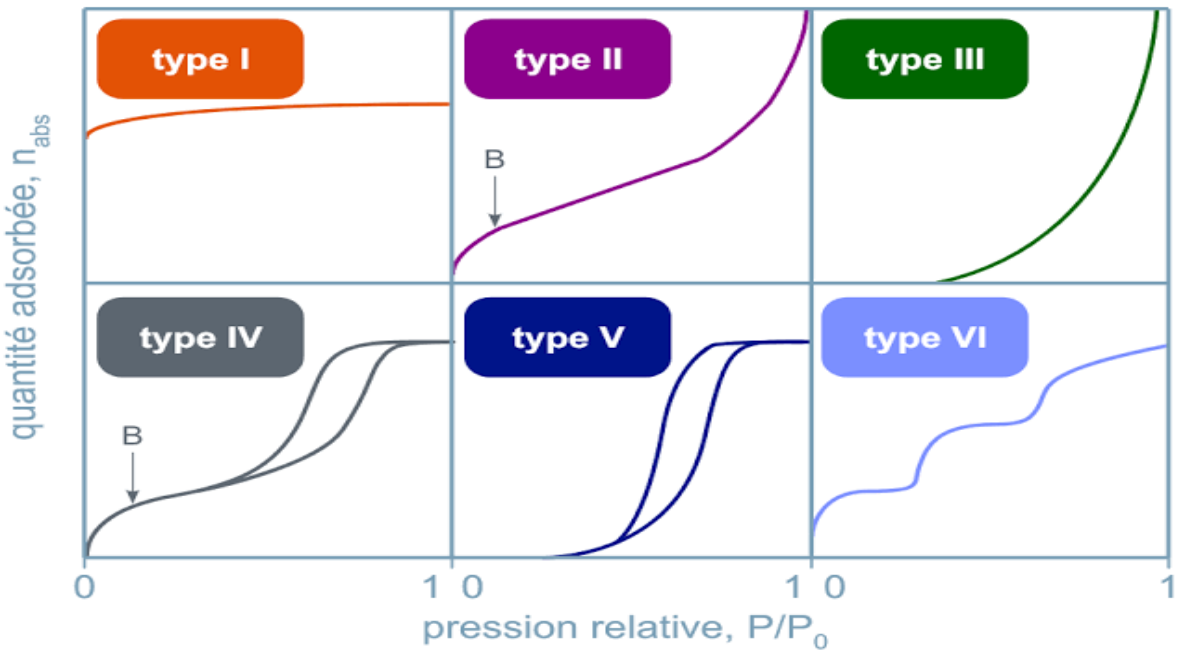


Figure I 3: Classification des isothermes

-Type I : présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation P/P0=1. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, (I_a), ou de dimension plus élevée, (I_b) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono-moléculaire.

-type II : ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point (B) clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point (B) est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche.

On distingue le type ($II_{a)}$ qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type (II_b) qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

-Type III : ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante (C) de la théorie BET reste inférieure à 2.

-Type IV : Ici il’y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : H1 (type IV_a) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H2 (type IV_b) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type (IV_c), peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques, mono-disperses.

-Type V : Ici il’y a remplissage de méso-pores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type (IV), mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

-Type VI : Ce type d'isotherme en « marches » est très rare : il ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes [27].

I.2.6 Isothermes d’adsorption

I.2.6.1 L’isotherme linéaire

Ce type d’isotherme est le premier en termes de simplicité puisqu’il se limite tout simplement à :

$$q_e = k_D c_E \qquad \text{(I.1)}$$

Où (k_D) est la constante de proportionnalité, désigné souvent sous le nom du coefficient de partage. La description de l'adsorption à l'aide d'un coefficient de distribution présente l'avantage de la simplicité. L'adsorption d'un soluté peut souvent être considérée comme linéaire lorsque sa concentration est faible devant celle des autres solutés présents en solution et le domaine de validité est souvent restreint. L'utilisation d'un (k_D)donne dans certains cas de très bons résultats[26] .

I.2.6.2 L'isotherme de Freundlich

Le modèle décrit par Freundlich est peut-être le plus largement utilisé, bien qu'il soit empirique. Ici l'affinité (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface. L'équation de cette isotherme prend la forme suivante :

$$q=\frac{X}{m} = k.Ce^{1/n} \qquad (I.2)$$

Où (K) et (n) sont des constantes caractéristiques du système adsorbant – adsorbat déduites expérimentalement à une température donnée. Certains auteurs attachent moins d'importance à ce modèle car il ne permet pas la mesure d'un maximum d'adsorption. Néanmoins, le coefficient de Freundlich (K_{fr}) est un indicateur intéressant de la quantité adsorbée. (K) peut être pris comme un indicateur de comparaison de différents matériaux. L'ajustement des paramètres (K) et (n) est rendu plus facile en écrivant l'équation sous forme logarithmique [26]:

$$Lnqe = Ln\ K + 1/n\ LnCe \qquad (I.3)$$

En traçant lnq en fonction de lnCe, on obtient une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine lnK [28]:

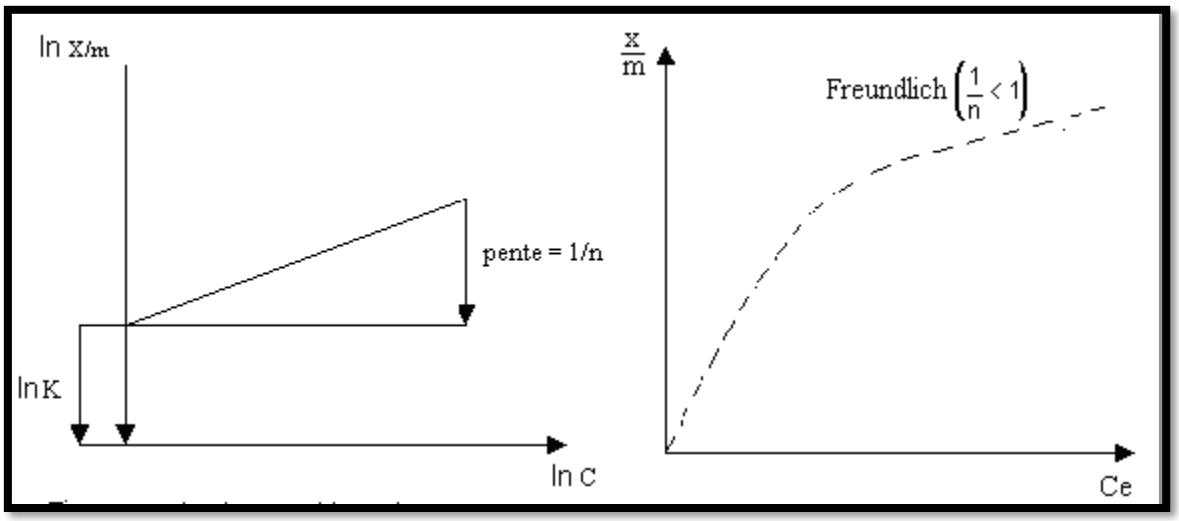


Figure I 4:Evaluation graphique des constantes d'adsorption du modèle de Freundlich

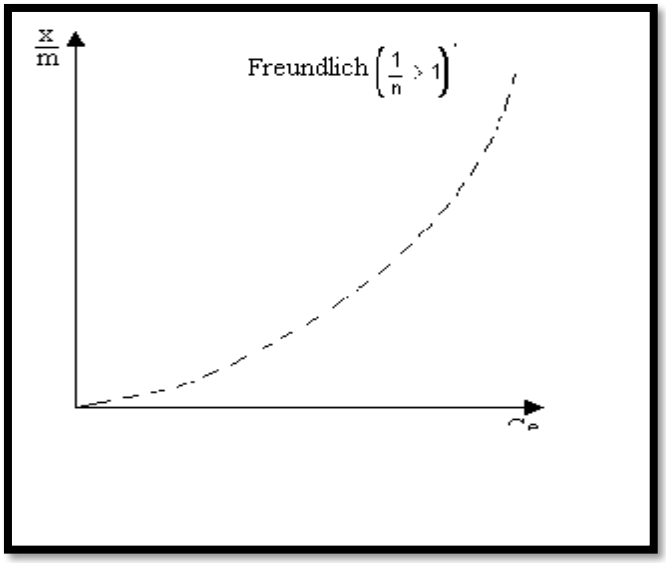


Figure I 5:Allure de la courbe de l'isotherme de Freundlich

I.2.6.3 L'isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

-L'adsorption est localisée, c'est-à-dire que la molécule adsorbée est située sur un site bien défini du matériau adsorbant.

-Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule.

- A de fortes concentrations en soluté, la surface du matériau est saturée par une monocouche de soluté adsorbé (q_m).

-L'adsorption est réversible.

-La surface du matériau est homogène et les interactions entre les molécules adsorbées ne sont pas considérées : l'énergie d'adsorption de tous les sites est donc identique et indépendante de la présence des molécules adsorbées sur les sites voisins. Ce modèle est basé sur un équilibre thermodynamique entre deux phénomènes : l'adsorption et la désorption (adsorption réversible), caractérisées respectivement par une constante de vitesse k_1 et une constante de vitesse k_2. La relation suivante traduit cette double cinétique :

$$\frac{dq}{dt} = k_1.C\,(q_m - q) - k_2.q \qquad (I.4)$$

A l'équilibre, $\frac{dq}{dt}=0$, nous obtenons la relation de Langmuir donnée ainsi :

$$q = \frac{X}{m} = \frac{q_m\, bc_e}{1+bc_e} \qquad (I.5)$$

q_m : est la capacité d'adsorption maximale (mg/g).

Ce : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

b : est la constante de Langmuir ; elle représente le rapport des constantes de vitesse d'adsorption (K_1) et de désorption (K_2) [26].

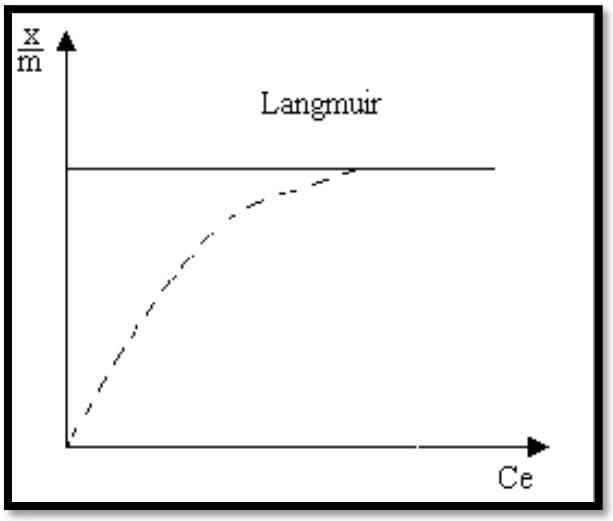


Figure I 6:Allure de l'isotherme de Langmuir

I.2.6.4 L'isotherme de B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller)

Dans les années 1938, Brunauer, Emmett et Teller développèrent la théorie de Langmuir pour inclure son application dans le cas de l'adsorption poly-moléculaire. Cette théorie est basée sur les hypothèses suivantes :

- La possibilité de coexistence de couches de différentes épaisseurs.
- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir.
- La chaleur différentielle d'adsorption à partir de la deuxième couche est égale à la chaleur de condensation de la vapeur.
- La chaleur différentielle d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.
- L'équation de B.E.T est[28] :

$$qe= B.Ce\ q/ (Cs-Ce)(1+(B-1)\ (Ce/Cs) \qquad (I.6)$$

Cs : concentration de saturation du soluté mg/g.

Ce : concentration du soluté à l'équilibre mg/g.

q : concentration du soluté dans la phase solide mg/g.

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

qe : concentration du soluté dans la phase.

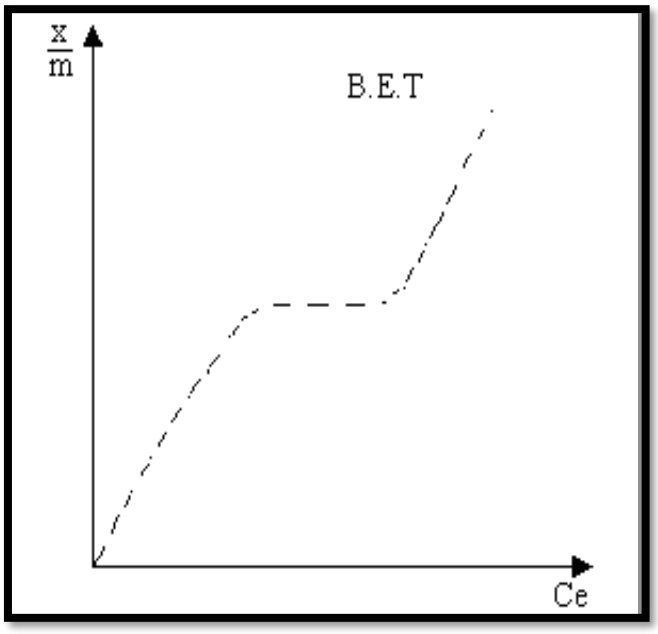


Figure I 7:Allure de l'isotherme BET

I.2.6.5 Isothermes d'Henry

Il s'agit de l'isotherme d'adsorption le plus simple dans lequel la quantité d'adsorbat de surface est proportionnelle à la pression partielle du gaz adsorbant. Ce modèle d'isotherme décrit un ajustement approprié à l'adsorption d'adsorbat à des concentrations relativement faibles de sorte que toutes les molécules d'adsorbat sont isolées de leurs voisins les plus proches.

Ainsi, les concentrations d'adsorbat d'équilibre dans les phases liquide et adsorbée sont liées à l'expression linéaire :

$$q_e = K_{HE} C_e \qquad \text{(I.7)}$$

Où **(qe)** est la quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg / g), (K_{HE}) est la constante d'adsorption d'Henry, et (C_e) est la concentration d'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant[29].

I.2.6.6 Isotherme d'Hill-Deboer

Le modèle isotherme de Hill-Deboer décrit un cas où il existe une adsorption mobile ainsi qu'une interaction latérale entre les molécules adsorbées.

La forme linéarisée de cette équation isotherme est la suivante[30] :

$$\ln\left[\frac{C_e\,(1-\theta)}{\theta}\right] - \frac{\theta}{1-\theta} = -\ln k_1 - \frac{K_2\theta}{RT} \qquad \text{(I.8)}$$

où k_1 est la constante de Hill-Deboer (Lmg^{-1}) et k_2 est la constante énergétique de l'interaction entre les molécules adsorbées [29].

I.2.6.7 Isotherme de Fowler-Guggenheim

Fowler-Guggenheim a proposé cette équation isotherme qui prend en compte l'interaction latérale des molécules adsorbées. La forme linéaire de ce modèle isotherme est la suivante :

$$\ln\left[\frac{C_e\,(1-\theta)}{\theta}\right]=-\ln k_{FG}+\frac{2\omega\theta}{RT} \qquad (I.9)$$

où **(**k_{FG}**)** est la constante d'équilibre de Fowler-Guggenheim ,**(**θ**)** la couverture fractionnelle,**(** R**)** la constante de gaz universelle ,**(**T**)** la température et **(**ω**)** l' énergie d'interaction entre les molécules adsorbées[29] .

I.2.6.8 Isotherme Dubinin-Radushkevich

Le modèle isotherme de Dubinin-Radushkevich est un modèle d'adsorption empirique qui est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur des surfaces hétérogènes. Cette isotherme ne convient qu'à une plage intermédiaire de concentrations d'adsorbat car elle présente un comportement asymptotique irréaliste et ne prédit pas les lois d'Henry à basse pression.

Le modèle est une équation semi-empirique dans laquelle l'adsorption suit un mécanisme de remplissage des pores. Elle suppose un caractère multicouche impliquant les forces de Van Der Waals, applicable aux processus d'adsorption physique, et est une équation fondamentale qui décrit qualitativement l'adsorption de gaz et de vapeurs sur des adsorbants microporeux. Il est généralement appliqué pour différencier l'adsorption physique et chimique des ions métalliques. Une caractéristique distinctive de l'isotherme Dubinin-Radushkevich est le fait qu'elle dépend de la température ; par conséquent, lorsque les données d'adsorption à différentes températures sont tracées en fonction du logarithme de la quantité adsorbée par rapport au carré de l'énergie potentielle, toutes les données appropriées peuvent être obtenues. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est exprimée comme suit :

$$Lnq_e = \ln q_m - \beta E^2 \qquad (I.10)$$

Où (β) est la constante de Dubinin-Radushkevich et (E) est l'énergie moyenne d'adsorption[29].

I.2.6.9 Isotherme de Temkin

Le modèle d'isotherme de Temkin prend en compte les effets des interactions indirectes adsorbat / adsorbat sur le processus d'adsorption ; il est également supposé que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche diminue linéairement en raison de l'augmentation de la couverture de surface. L'isotherme de Temkin n'est valable que pour une gamme intermédiaire de concentrations ioniques. La forme linéaire du modèle isotherme de Temkin est donnée par ce qui suit [31]:

$$q_e = \frac{Rt}{b} \ln K_T + \frac{RT}{b} \ln C_e \qquad (I.11)$$

où (b) est la constante de Temkin liée à la chaleur de sorption et (K_T) la constante d'isotherme de Temkin[29].

I.2.6.10 Isotherme de Flory-Huggins

L'isotherme Flory-Huggins décrit le degré des caractéristiques de couverture de surface de l'adsorbat sur l'adsorbant.

La forme linéaire de l'équation de Flory-Huggins est exprimée comme :

$$\text{Ln}\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \ln K_{FH} + n \ln(1-\theta) \qquad (I.12)$$

Où (θ) est le degré de couverture de surface, (n) est le nombre d'adsorbats occupant les sites d'adsorption et (K_{FH}) la constante d'équilibre de Flory-Huggins.

Ce modèle d'isotherme peut exprimer la faisabilité et la spontanéité d'un processus d'adsorption[29].

I.2.6.11 Isotherme d'Elovich

L'équation qui définit ce modèle est basée sur un principe cinétique qui suppose que les sites d'adsorption augmentent de façon exponentielle avec l'adsorption ; cela implique une adsorption multicouche. L'équation a d'abord été développée pour décrire la cinétique de chimisorption du gaz sur les solides[29] .

sa forme linéaire s'exprime comme suit [32]:

$$\text{Ln}\frac{q_e}{C_e} = \ln K_e q_m - \frac{q_e}{q_m} \qquad (I.13)$$

I.2.6.12 Isotherme de Langmuir-Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich comprend la connaissance des surfaces hétérogènes d'adsorption. Il décrit la distribution de l'énergie d'adsorption sur la surface hétérogène de

l'adsorbant. À faible concentration d'adsorbat, ce modèle devient le modèle d'isotherme de Freundlich, tandis qu'à haute concentration d'adsorbat, il devient l'isotherme de Langmuir. L'isotherme de Langmuir-Freundlich peut être exprimée comme suit :

$$q_e = \frac{q_{MLF}\ (K_{LF}C_e)^{MLF}}{1+(K_{LF}\ C_e)^{MLF}} \qquad \text{(I.14)}$$

Où(q_{MLF})est la capacité d'adsorption maximale de Langmuir-Freundlich (mg g $^{-1}$),(K_{LF}) est la constante d'équilibre pour le solide hétérogène, et (MLF) est un paramètre hétérogène et il se situe entre 0 et 1 [29].

I.2.6.13 Isotherme de Toth

L'isotherme de Toth est une modification empirique de l'équation de Langmuir dans le but de réduire l'erreur entre les données expérimentales et la valeur prédite des données d'équilibre. Ce modèle est très utile pour décrire des systèmes d'adsorption hétérogènes qui satisfont à la fois la limite inférieure et la limite supérieure de la concentration d'adsorbat.

Le modèle d'isotherme de Toth s'exprime comme suit [29]:

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_e\ C_e}{[1+(K_l\ C_e\ )^n]^{1/n}} \qquad \text{(I.15)}$$

Où (K_l) et (n) sont les constantes d'isotherme Toth (mg g $^{-1}$).

I.2.6.14 Isotherme de Bauder

Bauder a observé que l'estimation des coefficients de Langmuir b et q_{ml} , par la mesure de tangentes à différentes concentrations d'équilibre, montre qu'ils ne sont pas des constantes dans une large gamme [33]; c'est pourquoi l'isotherme de Langmuir a été réduite à l'isotherme de Bauder [34]:

$$q_{e=}\frac{q_m\ boCe^{1+x+y}}{1+boCe^{1+x}} \qquad \text{(I.16)}$$

Où (q_m) est la capacité d'adsorption maximale (mg g $^{-1}$), (b_o) est la constante d'équilibre, (x) et (y) sont les paramètres de Baudu.

I.2.6.15 Isotherme de Fritz et Schlunder

Fritz et Schlunder ont développé un modèle empirique à cinq paramètres qui est capable de simuler plus précisément les variations du modèle pour une application sur une large gamme de données d'équilibre [35].L'équation d'isotherme est :

$$q_{e\,=}\frac{q_m FS_5\ k_1\ Ce^{\propto FS}}{1+K_2 Ce^{\beta FS}} \qquad \text{(I.17)}$$

Où ($q_m FS_5$) est la capacité maximale d'adsorption Fritz-Schlunder (mg g $^{-1}$) et k_1 , K_2 ,($\propto FS$) et (βFS)sont des paramètres de Fritz-Schlunder.

I.2.7 Mécanismes d'adsorption

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire aux mécanismes d'adsorption.

Les liaisons composés/adsorbant sont de deux types :

-Liaisons de fortes énergies (> 80 kJ/mol) : liaisons ioniques et échanges de ligands.
-Liaisons de faibles énergies (<80 kJ/mol) : interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes [36].

Sur la base de ces liaisons, quatre mécanismes principaux peuvent être distingués :

I.2.7.1 Adsorption par liaison ionique ou échange d'ions

Ce procédé d'échange d'ions s'agit d'une interaction entre la molécule et les groupements ionisés ou facilement ionisables de l'adsorbant, tels que les groupements phénoliques et carboxyliques présents dans la structure des charbons. Ces liaisons sont le plus souvent peu réactives. Donc ce mécanisme est essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou des liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse[37]. Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau[38]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation. La séparation des anions est réalisée avec une colonne d'échange anionique est dite échangeuse d'anions (MEA) si tous les groupes fonctionnels sont chargés positivement, et la séparation des cations est réalisée avec une colonne d'échange cationique échangeuse de cations (MEC) s'ils sont chargés négativement[36].

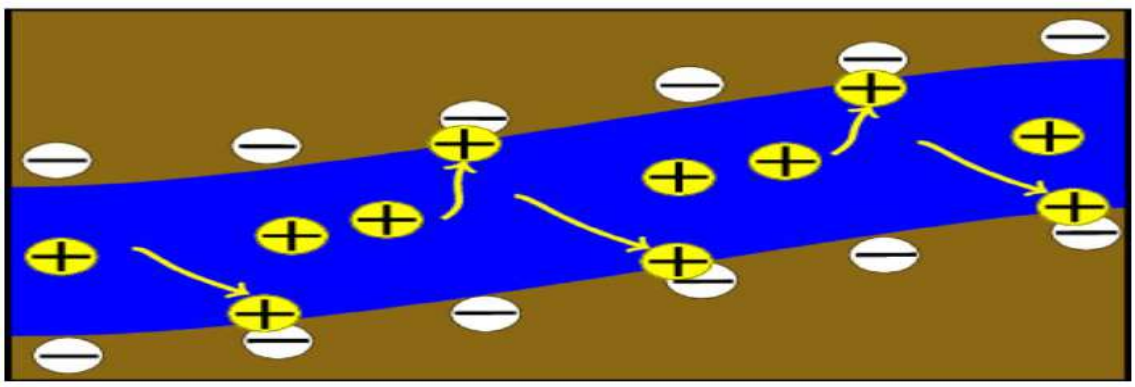


Figure I 8:échange cationique

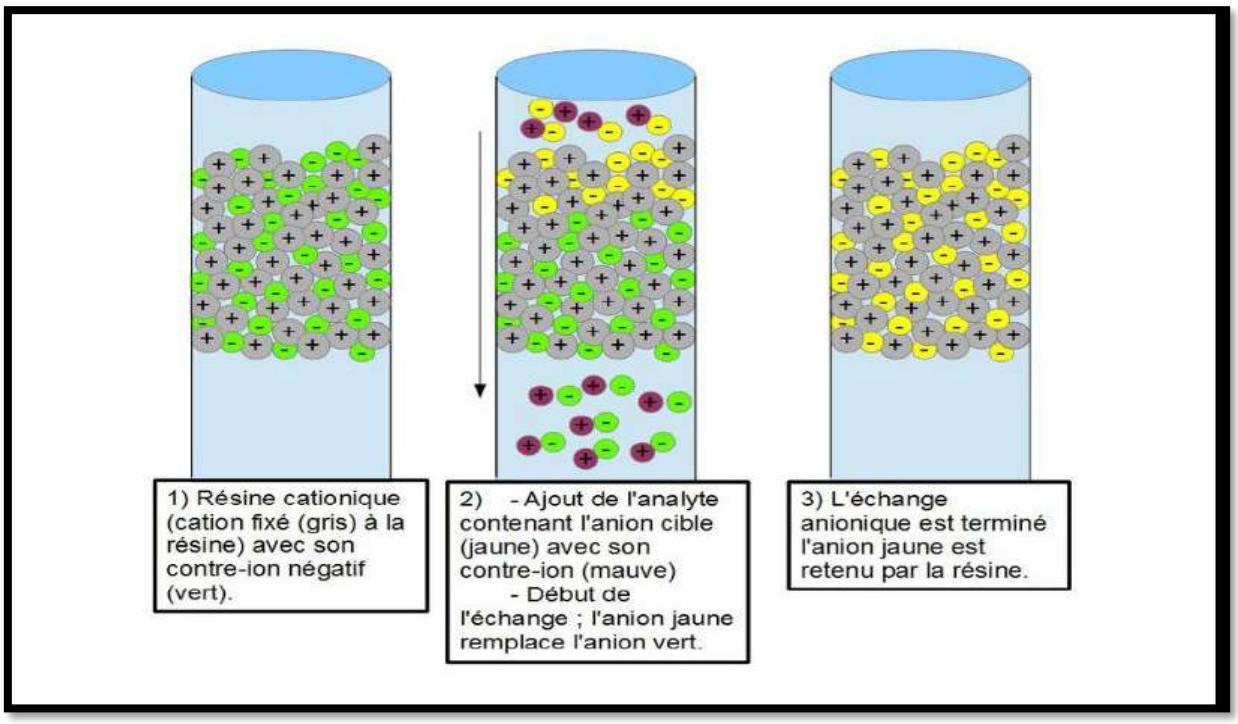


Figure I 9:Schéma des étapes de l'échange anionique

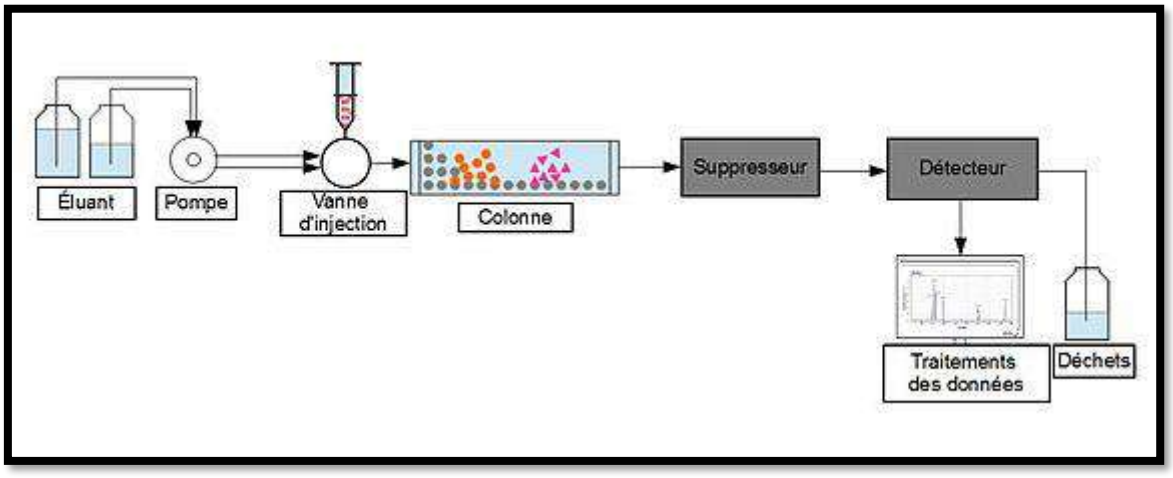


Figure I 10:Schéma du montage de la chromatographie d'échange ionique

Type de membrane	Nature du groupement ionique	Acide/Base
MEC	Sulfonique : $-SO_3^-$	Acide fort
	Phosphorique : $-PO_3^-$	Acide fort
	Carboxylique : $-COO^-$	Acide faible
	Arsenique : $-AsO_3^{2-}$	Acide faible
MEA	Ammonium quaternaire: $-NR_3^+$	Base forte
	Phosphonium : $-PR_3^+$	Base forte
	Sulfonium : $-SR_2^+$	Base forte
	Vinylpyridinium : $-C_5H_4NH^+$	Base faible

Figure I 11:Nature du groupement ionique selon la nature de la membrane (échangeuse d'ions)

I.2.7.2 Adsorption par liaison hydrogène

Certains supports peuvent présenter à leur surface de nombreuses fonctions (oxygénées, hydroxyles...) qui peuvent interagir par liaisons hydrogène avec les groupes complémentaires des molécules adsorbat, bien qu'il y ait une forte compétition avec les molécules d'eau pour ces sites d'adsorption [36]. La molécule d'eau peut être vue comme une molécule possédant une charge partielle négative localisée au niveau de l'atome d'oxygène et des charges partielles positives localisées au niveau des atomes d'hydrogène. Quand deux molécules d'eau sont proches l'une de l'autre, leurs régions de charges opposées s'attirent. Chaque atome d'hydrogène de la molécule d'eau se retrouve ainsi lié à deux atomes d'oxygène par l'intermédiaire d'une liaison intramoléculaire covalente et d'une liaison intermoléculaire de nature électrostatique, appelée liaison hydrogène. Cette liaison hydrogène est relativement forte : elle est environ dix fois plus forte qu'une interaction de type van der Waals mais reste

dix fois moins forte qu'une liaison covalente. Elle est également directionnelle et organise les molécules d'eau en une structure tétraédrique. Ceci confère à l'eau des propriétés très particulières. Par exemple, l'eau possède une température de vaporisation anormalement élevée compte tenu de la petite taille de ses molécules car le passage de l'état liquide à l'état vapeur nécessite de rompre les liaisons hydrogène, ce qui coûte beaucoup d'énergie[39].

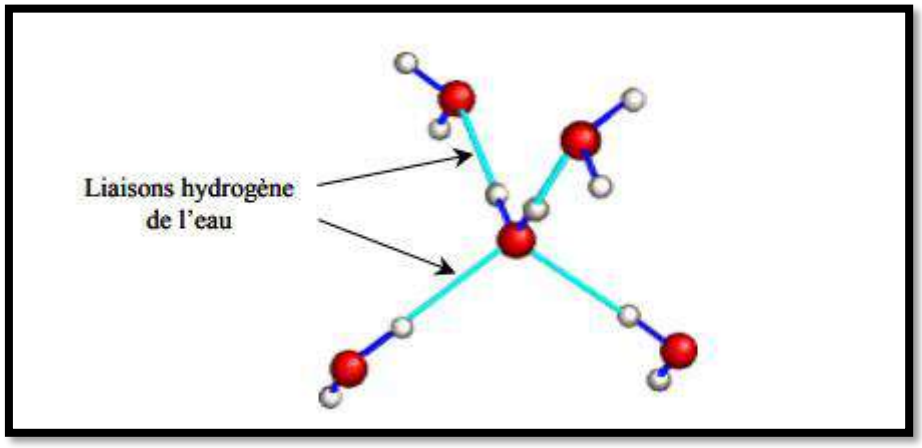


Figure I 12:Structure tétraédrique locale formée par les molécules d'eau

I.2.7.3 Adsorption par les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des attractions dipolaires de faible intensité qui agissent à courte distance. Leur action s'additionne à d'autres types d'interactions plus fortes. Dans le cas de molécules non-ioniques et apolaires, leur participation à la rétention n'est pas négligeable. Si la molécule est assez volumineuse et qu'elle peut s'adapter à la surface de l'adsorbant, ces forces sont alors additives et leur rôle peut devenir important[36].

Les forces de Van der Waals ont différentes origines et peuvent être décomposées en 3 forces différentes qui correspondent à des interactions électrostatiques différentes entre les atomes et les molécules :

-Les forces de Keesom qui ont des effets d'orientation. Elles résultent de l'interaction entre des molécules polaires.

-Les forces de Debye qui ont des effets d'induction. Elles résultent de l'interaction entre une molécule polaire et une molécule apolaire qui se polarise suite à l'interaction avec la molécule polaire.

-Les forces de London qui ont des effets de dispersion. Elles résultent de l'interaction entre des molécules apolaires[40].

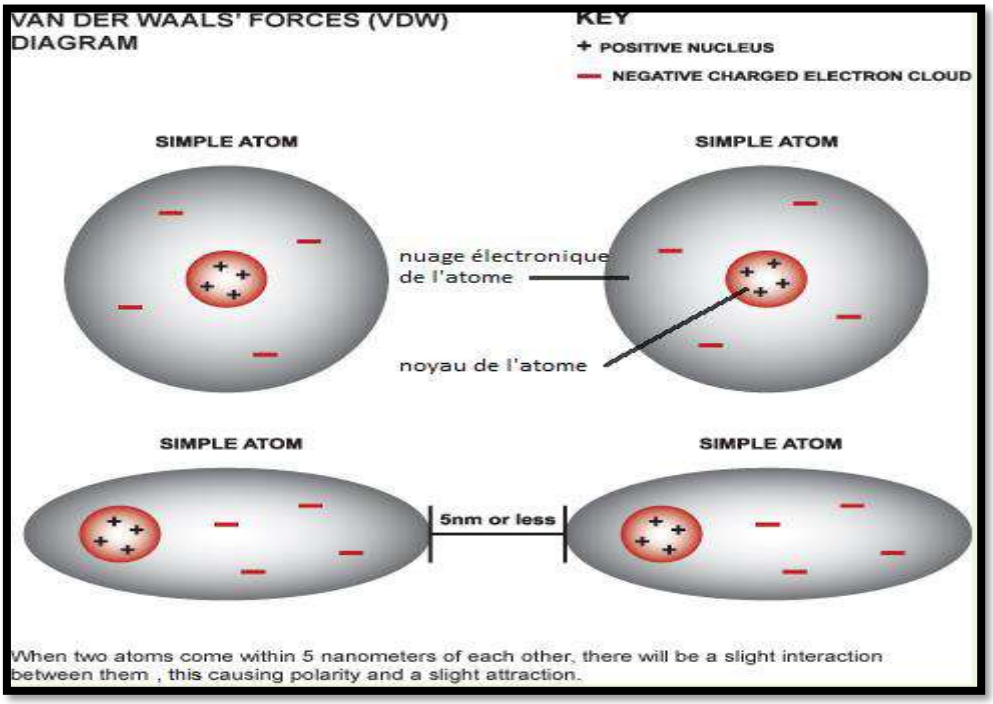


Figure I 13:schéma de l'action des forces de Van der Waals

I.2.7.4 Rétention hydrophobe

Ce type de mécanisme concerne en particulier les composés non-ioniques et apolaires. Deux approches peuvent être distinguées :

Certains auteurs proposent un mécanisme d'adsorption hydrophobe indépendant du pH. Les molécules des produits phytosanitaires apolaires interagissent avec les sites hydrophobes du support comme les chaînes aliphatiques, les fractions lipidiques, les dérivés de la lignine (riches en carbone avec peu de groupes fonctionnels). Ces sites sont relativement accessibles car il n'y a quasiment aucune compétition avec les molécules d'eau. D'autres auteurs préfèrent ne pas parler d'adsorption mais plutôt d'une partition. Ils assimilent la surface de l'adsorbant à un solvant liquide non-miscible à l'eau [36].

I.2.8 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

-La structure de l'adsorbant

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel, mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants[41].

-La nature de l'adsorbat

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

-De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.

-De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.

-De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.

-De sa concentration[42].

-Le pH

L'adsorption est maximum au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre[41].

-La surface spécifique

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2/g), la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface absorbante, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [43] .

-La Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant polaire. Il faut que l'adsorbant et l'adsorbat soient de polarité(Nouara,).

-La température

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique[45].

-Les caractéristiques de la molécule

-Taille des molécules adsorbées : La disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat. En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

–Solubilité : Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

–PKa : Un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au pKa. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de groupements carboxyliques et phénoliques. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.
-Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée : L'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués. Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction). La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption[36].

-L'Effet de la vitesse d'agitation

La qualité de la dispersion du solide dans l'adsorption sur un réacteur discontinu est un facteur important comme dans tous les processus de transfert de masse. L'agitation influence la distribution de la solution aqueuse et peut également agir sur la formation d'un film externe de séparation [46].

I.2.9 Applications

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

-La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes.
-La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité.
-La sélectivité de l'adsorbant par apport à certains constituants du mélange.

Parmi les applications, on cite [47] :

-Le séchage, purification et désodorisation des gaz.

-Le raffinage des produits pétroliers.

-La catalyse de contact.

-La déshumidification et la désodorisation de l'air.

-La décoloration des jus sucrés.

-La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.

-Le traitement des eaux (élimination, des métaux lourds, des odeurs et de la matière organique).

-Dessiccation des produits organiques industriels.

-La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.

-La décoloration des liquides.

-La chromatographie gazeuse.

Conclusion

L’adsorption est une technique efficace et bien établie pour traiter de déférents effluents industriels.

Il faut prendre en considération tous les facteurs qui influent sur l’adsorption ainsi la nature du polluant ou adsorbat et le matériau adsorbant pour avoir les résultats souhaités.

CHAPITRE II

Notions Théorique sur la Modélisation

II.1. Machines à vecteur support

II.1.1. Introduction

L'algorithme des machines à vecteurs de support a été développé dans les années 90 par Vapnik. Il a initialement été développé comme un algorithme de classification binaire supervisée. Il s'avère particulièrement efficace de par le fait qu'il peut traiter des problèmes mettant en jeu de grands nombres de descripteurs, qu'il assure une solution unique (pas de problèmes de minimum local comme les réseaux de neurones) et il a fourni de bons résultats sur des problèmes réels [48].

L'algorithme sous sa forme initiale revient à chercher une frontière de décision linéaire entre deux classes, mais ce modèle peut considérablement être enrichi en se projetant dans un autre espace permettant d'augmenter la séparabilité des données. On peut alors appliquer le même algorithme dans ce nouvel espace, ce qui se traduit par une frontière de décision non linéaire dans l'espace initial. Nous reviendrons aux détails de cette méthode dans le chapitre 3 puisque cette approche fait précisément l'objet du sujet [49], [50].

II.1.2. Apprentissage statistique

La théorie d'apprentissage statistique étudie les propriétés mathématiques des apprentissages de la machines [51]. Ces propriétés représentent les propriétés de la classe de fonctions ou modèles que peut implémenter la machine. L'apprentissage statistique utilise un nombre limité d'entrées (appelées exemples) d'un système avec les valeurs de leurs sorties pour apprendre une fonction qui décrit la relation fonctionnelle existante, mais non connue, entre les entrées et les sorties du système.

On suppose premièrement que les exemples d'apprentissage, appelés aussi exemples d'entrainement, sont générés selon une certaine probabilité inconnue (mais fixe) c'est-à-dire indépendants et identiquement distribués (iid). C'est une supposition standard dans la théorie d'apprentissage. Les exemples sont de dimension m $\in \Re^m$) et dans le cas d'apprentissage supervisé, accompagnés d'étiquettes caractérisant leurs types ou classes d'appartenance. Si ces étiquettes sont dénombrables, on parle de classification sinon on parle de régression. Dans le cas d'une classification binaire cette étiquette est soit +1 ou -1. L'ensemble des exemples et leurs étiquettes correspondantes est appelés ensemble d'apprentissage.

Une machine d'apprentissage est dite efficace quand elle apprend de l'ensemble d'entrainement une fonction qui minimise les erreurs de classification sur l'ensemble lui-même. Soit D = {(x_1, y1) …. (x_n, y_n)} l'ensemble des exemples d'entrainement ; avec $x_i \in \Re^m$ et $y_i = \pm 1$, et soit *f(x)* la fonction apprise par la machine d'apprentissage. On appelle risque

empirique $R_{emp}[f]$ le taux d'erreurs effectuées par la fonction *f* sur l'ensemble d'entrainement D.

$$R_{emp} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} L(y_i, f(x_i)) \qquad (II.1)$$

$$L = \begin{cases} 1 \; siy = f(x_i) \\ 0 \; sinon \end{cases} \qquad (II.2)$$

Puisque l'ensemble D ne représente qu'une simple partie de tout l'espace d'exemples, la fonction apprise f, qui minimise le risque empirique, peut se comporter mal avec les nouveaux exemples non vus à l'entrainement. C'est un phénomène très connu en apprentissage automatique appelé le sur-apprentissage ou apprentissage par cœur. Pour garantir que *f*, prenne en charge même les exemples non jamais vus, il faut contrôler sa capacité de généralisation mesurée souvent sur un autre ensemble d'exemples appelé ensemble de test réservé uniquement pour tester la machine apprise. La fonction *f* recherchée doit donc minimiser les erreurs de classification sur les deux ensembles : d'entrainement et de test.

Trouver la fonction optimale *f* revient toujours à un problème d'optimisation, ce qui explique la forte relation entre l'apprentissage et l'optimisation. Avant de rechercher la fonction *f*, il faut définir son type puis rechercher ses paramètres.

Dans le cas des machines à vecteurs support, la fonction recherchée est de forme linéaire. Les SVMs sont, donc, des systèmes d'apprentissage qui utilisent un espace d'hypothèses de fonctions linéaires dans un espace de caractéristique à haute dimension. Cette stratégie d'apprentissage introduite par Vapnik et ses co-auteurs [52] est une méthode très puissante. Elle a pu, en quelques années depuis sa proposition, conquérir la plupart des autres systèmes d'apprentissage dans une grande variété de domaines d'application.

II.1.3. SVM binaires

Le cas le plus simple est celui où les données d'entrainement viennent uniquement de deux classes différentes (+1 ou -1), on parle alors de classification binaire. L'idée des SVMs est de rechercher un hyperplan (droite dans le cas de deux dimensions) qui sépare le mieux ces deux classes (figure II.1).

Si un tel hyperplan existe, c'est-à-dire si les données sont linéairement séparables, on parle d'une machine à vecteur support à marge dure (Hard margin).

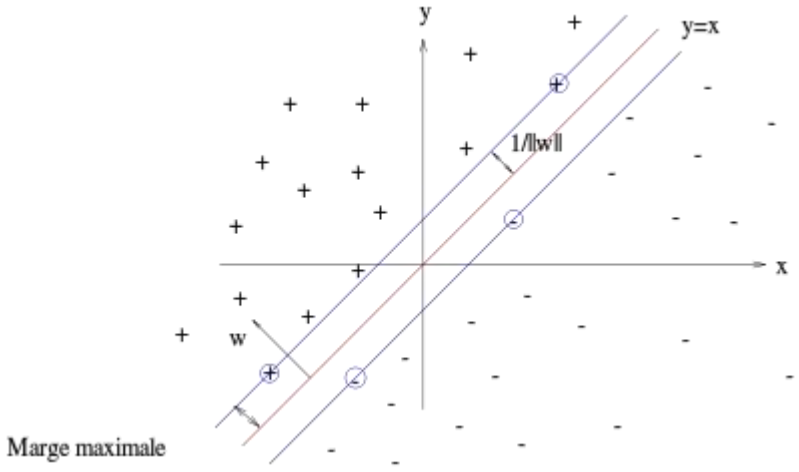


Figure II 1: SVM binaire

II.1.3.1. SVM à marge dure

L'hyperplan séparateur est représenté par l'équation (II.3) suivante :

$$H(x) = w^t x + b \tag{II.3}$$

Où w est un vecteur de m dimensions et b est un terme. La fonction de décision, pour un exemple x, peut être exprimée comme suit :

$$\begin{cases} Classe = \quad 1 \; si H(x) > 0 \\ Classe = -1 \; si H(x) < 0 \end{cases} \tag{II.4}$$

Puisque les deux classes sont linéairement séparables, il n'existe aucun exemple qui se situe sur l'hyperplan, c-à-d qui satisfait H(x) = 0. Il convient alors d'utiliser la fonction de décisions suivante :

$$\begin{cases} Classe = \quad 1 \; si H(x) > 1 \\ Classe = -1 \; si H(x) < -1 \end{cases} \tag{II.5}$$

Les valeurs +1 et -1 à droite des inégalités peuvent être des constantes quelconques +a et -a, mais en divisant les deux parties des inégalités par a, on trouve les inégalités précédentes qui sont équivalentes à l'équation (II.6) :

$$y(w^T x_i + b) \geq 1, i = 1 \ldots n \tag{II.6}$$

L'hyperplan $w^T x + b = 0$ représente un hyperplan séparateur des deux classes, et la distance entre cet hyperplan et l'exemple le plus proche s'appelle la marge (figure II.1). La région qui se trouve entre les deux hyperplans $w^T x + b = -1$ et $w^T x + b = +1$ est appeléela région de généralisation de la machine d'apprentissage. Plus cette région est importante, plus est la capacité de généralisation de la machine. La maximisation de cette région est l'objectif de la phase d'entrainement qui consiste, pour la méthode SVM, à rechercher l'hyperplan qui maximise la région de généralisation c-à-d. la marge. Un tel hyperplan est appelé "hyperplan de séparation optimale". En supposant que les données d'apprentissage ne contiennent pas des données bruitées (mal-étiquetées) et que les données de test suivent la même probabilité que

celle des données d'entraînement, l'hyperplan de marge maximale va certainement maximiser la capacité de généralisation de la machine d'apprentissage.

La détermination de l'hyperplan optimal passe par la détermination de la distance euclidienne minimale entre l'hyperplan et l'exemple le plus proche des deux classes. Puisque le vecteur w est orthogonal sur l'hyperplan séparateur, la droite parallèle à *w* et reliant un exemple *x* à l'hyperplan est donnée par la formule (II.7) :

$$\frac{aw}{\|w\|} + x = 0$$

(II.7)

Où (a) représente la distance entre (x) et l'hyperplan. La résolution de (II.7), donne (II.8) :

$$a = -\frac{w^T x + b}{\|w\|} \tag{II.8}$$

La distance de tout exemple de l'hyperplan doit être supérieure ou égale à la marge δ :

$$\frac{y_i(w^T x_i + b)}{\|w\|} \geq \delta \tag{II.9}$$

Si une paire (*w, b*) est une solution alors (*aw, ab*) est une solution aussi où (a) est un scalaire. On impose alors la contrainte (II.10) suivante :

$$\|w\|\delta \geq 1 \tag{II.10}$$

Pour trouver l'hyperplan séparateur qui maximise la marge, on doit déterminer, à partir des deux dernières inégalités, le vecteur w qui possède la norme euclidienne minimale et qui vérifie la contrainte de l'équation (II.10), de bonne classification des exemples d'entrainement. L'hyperplan séparateur optimal peut être obtenu en résolvant le problème de l'équation (II.11) :

$$\begin{cases} Minimiser \\ Souscontraintes \\ y_i(w^T x_i + b) \geq 1 \ \forall_i = 1..n \end{cases} \tag{II.11}$$

Remarquons que nous pouvons obtenir le même hyperplan même en supprimant toutes les données qui vérifient l'inégalité de la contrainte. Les données qui vérifient l'égalité de la contrainte s'appellent les vecteurs supports, et ce sont ces données seules qui contribuent à la détermination de l'hyperplan. Dans la figure II.1, les données qui se trouvent sur les deux droites +1 et 1 représentent les vecteurs supports.

Le problème de l'équation (II.11) est un problème de programmation quadratique avec contraintes linéaires. Dans ce problème, les variables sont *w* et *b*, c.-à-d. que le nombre de variables est égal à m + 1. Généralement, le nombre de variables est important ce qui ne permet pas d'utiliser les techniques classiques de programmation quadratique. Dans ce cas le problème (II.11) est converti en un problème dual équivalent sans contraintes de l'équation (II.12) qui introduit les multiplicateurs de Lagrange :

$$Q(w,b,\alpha) = \frac{1}{2}w^T w - \sum_{i=1}^{n} \alpha_i\{y_i(w^T x_i + b) - 1\} \quad \text{(II.12)}$$

Où les α_i sont les multiplicateurs non négatifs de Lagrange. L'optimum de la fonction objective Q peut être obtenu en la minimisant par rapport à *w* et *b* et en la maximisant par rapport aux α_i. À l'optimum de la fonction objective, ses dérivées par rapports aux variables *w* et *b* s'annulent ainsi que le produit des α_i aux contraintes, l'équation II.12 convient à :

$$\begin{cases} \frac{\partial Q(w,b,\alpha)}{\partial w} = 0 \\ \frac{\partial Q(w,b,\alpha)}{\partial b} = 0 \\ \alpha_i\{y_i(w^T x_i + b) - 1\} = 0 \\ \alpha_i \geq 0 \end{cases} \quad \text{(II.13)}$$

De (II.13) on déduit :

$$\begin{cases} w = \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i x_i \\ \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i = 0 \end{cases} \quad \text{(II.14)}$$

En remplaçant dans II.14, on obtient le problème dual à maximiser suivant :

$$\begin{cases} Maximiser\ Q(\alpha) = \sum_{i=1}^{n} \alpha - \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j y_i y_j x_i^T x_j \\ SousConntaintes \\ \sum_{\substack{i=1 \\ \alpha \geq 0}}^{n} \alpha_i y_i \end{cases} \quad \text{(II.15)}$$

Si le problème de classification est linéairement séparable, une solution optimale pour les α_i existe. Les exemples ayant des $\alpha_i \neq 0$ représentent les vecteurs supports appartenant aux deux classes. La fonction de décision est donnée par :

$$H(x) = \sum_S \alpha_i y_i x^T x_i + b \quad \text{(II.16)}$$

Où (S) représente l'ensemble des vecteurs supports. (b) peut être calculé à partir de n'importe quel vecteur support par l'équation (II.17) :

$$b = y_i - w^T x_i \quad \text{(II.17)}$$

D'un point de vue précision, on prend la moyenne de (b) pour tous les vecteurs supports :

$$b = \frac{1}{|S|}\sum_{i \in S} y_i - w^T x_i \quad \text{(II.18)}$$

La fonction de décision H peut être calculée, donc, pour chaque nouvel exemple x par l'équation (II.19) et la décision peut être prise comme suit :

$$\begin{cases} x \in Classe + 1\ Si\ H(x) > 0 \\ x \in Classe - 1\ \ si\ H(x) < 0 \\ x\ Inclassifable\ si\ H(x) = 0 \end{cases} \quad \text{(II.19)}$$

La zone -1 < H(x) < 1 est appelée la zone de généralisation.

Si on prend un exemple x_k de l'ensemble d'entrainement appartenant à la classe y_k et on calcule sa fonction de décision H (x_k), on peut se trouver dans l'un des cas suivants :

1. $y_k * H(x_k) > 1$: dans ce cas l'exemple est bien classé et ne se situe pas dans la zone de la marge. Il ne représente pas un vecteur support.

2. $y_k _ H(x_k) = 1$: dans ce cas l'exemple est bien classé et se situe aux frontières de la zone de la marge. Il représente un vecteur support.

3. $0 < y_k _ H(x_k) < 1$: dans ce cas l'exemple est bien classé et se situe dans de la zone de la marge. Il ne représente pas un vecteur support.

4. $y_k _H(x_k) < 0$: dans ce cas l'exemple se situe dans le mauvais côté, il est mal classé et ne représente pas un vecteur support [53].

II.1.3.2. SVM à marge souple

En réalité, un hyperplan séparateur n'existe pas toujours, et même s'il existe, il ne représente pas généralement la meilleure solution pour la classification. En plus une erreur d'étiquetage dans les données d'entrainement (un exemple étiqueté +1 au lieu de -1 par exemple) affectera crucialement l'hyperplan.

Dans le cas où les données ne sont pas linéairement séparables, ou contiennent du bruit (outliers : données mal étiquetées) les contraintes de l'équation (II.19) ne peuvent être vérifiées, et il y a nécessité de les relaxer un peu. Ceci peut être fait en admettant une certaine erreur de classification des données (figure II.2) ce qui est appelé "SVM à marge souple (Soft Margin)".

$$y(w^T x_i + b) \geq 1, i = 1 \ldots n \qquad \text{(II.20)}$$

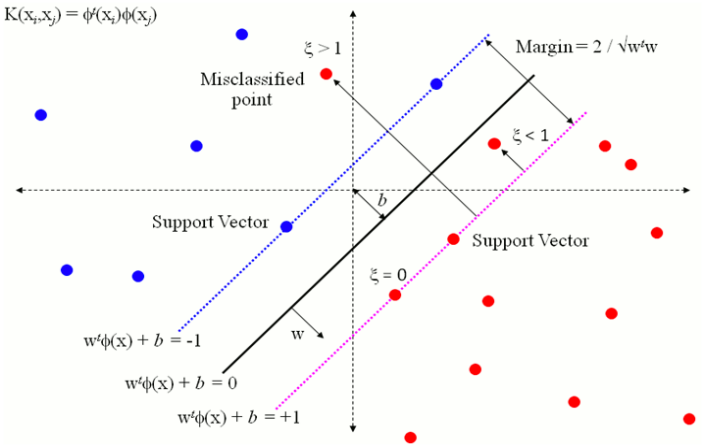


Figure II 2:SVM binaire à marge souple

II.1.4. Principe de fonctionnement général des SVM

Pour deux classes d'exemples donnés, le but de SVM est de trouver un classificateur qui va séparer les données et maximiser la distance entre ces deux classes. Avec SVM, ce classificateur est un classificateur linéaire appelé hyperplan. Dans le schéma qui suit, on détermine un hyperplan qui sépare les deux ensembles de points [54].

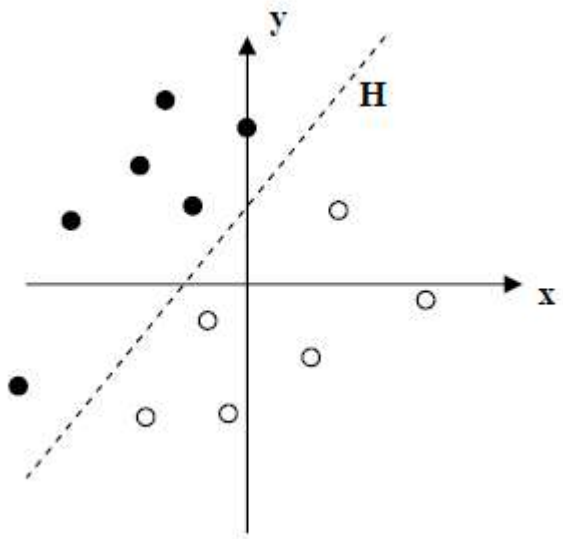


Figure II 3:Exemple d'un hyperplan séparateur [49]

Il est évident qu'il existe une multitude d'hyperplan valide mais la propriété remarquable des SVM est que cet hyperplan doit être optimal. Nous allons donc en plus chercher parmi les hyperplans valides, celui qui passe "au milieu" des points des deux classes d'exemples. Intuitivement, cela revient à chercher l'hyperplan le "plus sûr" [55].

En effet, supposons qu'un exemple n'ait pas été décrit parfaitement, une petite variation ne modifiera pas sa classification si sa distance à l'hyperplan est grande. Formellement, cela revient à chercher un hyperplan dont la distance minimale aux exemples d'apprentissage est maximale [55].

On appelle cette distance "marge" entre l'hyperplan et les exemples. L'hyperplan séparateur optimal est celui qui maximise la marge. Comme on cherche à maximiser cette marge, on parlera de séparateurs à vaste marge [55].

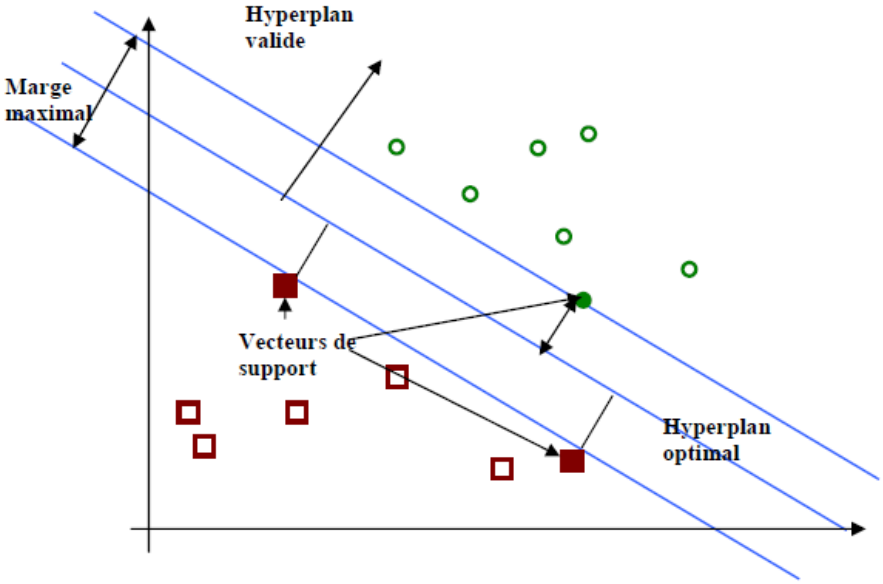


Figure II 4: Exemple de marge maximal (hyperplan valide)

II.1.5. Linéarité et non-linéarité

Parmi les modèles des SVM, on constate les cas linéairement séparables et les cas non linéairement séparable. Les premiers sont les plus simples de SVM car ils permettent de trouver facilement le classificateur linéaire. Dans la plupart des problèmes réels il n'y a pas de séparation linéaire possible entre les données, le classificateur de marge maximale ne peut pas être utilisé car il fonctionne seulement si les classes de données d'apprentissage sont linéairement séparables [54].

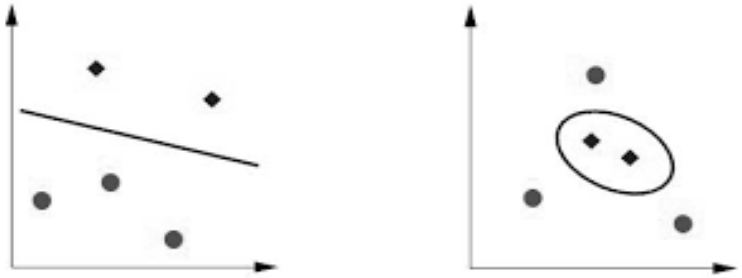


Figure II 5:a) Cas linéairement séparable, b) Cas non linéairement séparable

II.1.6. SVM pour la régression

Dans leur origine, les SVMs ont été développées pour des problèmes de classification. Cependant, leur nature leur permet de résoudre également des problèmes de régression. La régression est un cas particulier de classification où les classes des exemples ne sont pas

dénombrables c-à-d. continues. Le problème consiste à trouver, en utilisant $D = \{(x_1, y_1), \dots (x_n, y_n)\}$, une fonction $\hat{f}: \Re^m \rightarrow \Re$ qui rapproche le plus possible des y_i, en d'autres termes qui minimise la différence entre les $\hat{f}(x_i)$ et les y_i.

Souvent, $\hat{f}$ est considérée comme fonction linéaire : $\hat{f} = (w, x) + b$ où w est un vecteur et b est un scalaire. Le problème revient donc à trouver un hyperplan caractérisé par w^* et b^* qui minimise l'écart global entre $\hat{f}$ et les y_i (équation II.21).

$$(w^*, b^*) = argmin_{w,b} \sum_{i=1}^{n} (y_i - \langle w, x_i \rangle - b)^2 \qquad \text{(II.21)}$$

Pour résoudre ce problème, les SVMs utilisent une astuce semblable à celle utilisée en classification [56]–[58]. On propose de modéliser la fonction de régression par un hyperplan qui se situe au centre d'un hyper-tube de largeur 2ε contenant tous les exemples d'entrainement (figure II.6).

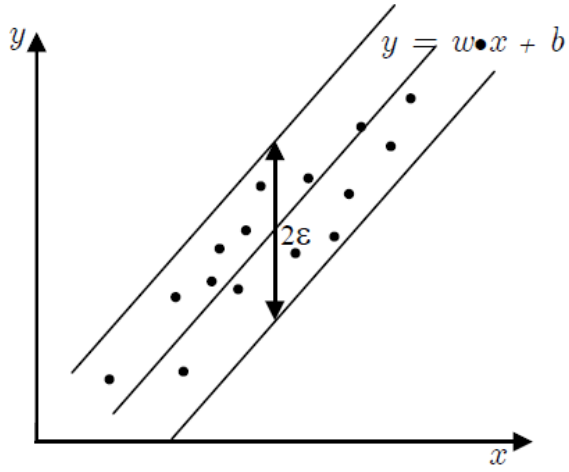


Figure II 6:Hyper-tube modélisant la fonction de régression

Plusieurs hyper-tubes, de largeur 2ε contenant tous les exemples d'entrainement, peuvent exister. L'hyper-tube optimal est celui qui minimise la distance entre les exemples d'entrainement et ses frontières, autrement dit, qui maximise la distance des exemples de l'hyperplan du centre (figure II.6).

La détermination de l'hyper-tube optimal est semblable à la détermination de l'hyperplan optimal de marge maximale dans le cas de classification. On doit donc rechercher un hyper-tube de marge maximale avec tous les exemples d'entrainement à l'intérieur. Par une analyse similaire à celle du problème de classification, la solution du problème de régression est réduite à la résolution du problème dual d'optimisation quadratique de l'équation (II.22).

$$\begin{cases} Maximiser\ \alpha, \alpha' - \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{n}(\alpha_i - \alpha_i')(\alpha_j - \alpha_j')\langle x_i, x_j\rangle \\ -\epsilon\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \alpha_i') + \sum_{i=1}^{n} y_i(\alpha_i + \alpha_i') \\ SousContraintes \\ \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i + \alpha_i') = 0 \\ 0 \le \alpha_i + \alpha_i' \le C \end{cases} \quad \text{(II.22)}$$

Où les α_i et les α_i' sont les coefficients des exemples respectivement au dessus et au dessous de l'hyperplan et C est un paramètre pour leur pénalisation. La fonction de sortie $\hat{f}(x_i)$ peut être donnée par l'équation (II.23).

$$\hat{f}(x) = \sum_{i=1}^{n}(\alpha_i - \alpha_i')\langle x_i, x\rangle + b \quad \text{(II.23)}$$

Où (b) est calculé à partir d'un exemple dont $0 < \alpha_i < C$ (vecteur support) par l'équation (II.24).

$$b = y_i - \langle w, x_i\rangle + \epsilon \quad \text{(II.24)}$$

II.1.6.1. Utilisation des noyaux

Parmi les motivations les plus solides du développement des machines à vecteur support pour la régression, est leur extension simple aux cas non linéaires, grâce à l'utilisation des noyaux. En effet, d'une manière similaire au cas de classification, on fait une transformation d'espace $\emptyset$ pour se trouver toujours face à une régression linéaire. La transformation d'espace inverse $\emptyset^{-1}$, permet de retourner à l'espace d'origine après la résolution dans le nouvel espace (figure II.7).

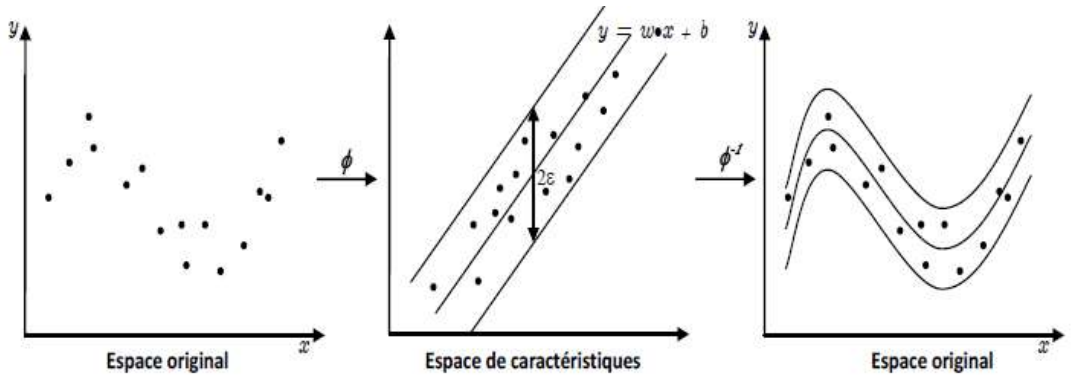


Figure II 7: Utilisation des noyaux pour la résolution de la régression non linéaire.

Comme dans le cas de classification, la transformation $\emptyset$ et son inverse sont réalisées grâce à une fonction réelle K (xi, xj) appelée Noyau (Kernel). Le produit scalaire dans les équations est remplacé par la fonction du noyau.

II.1.6.2. Les noyaux

Outre le passage au non linéaire, l'utilisation de noyaux permet une autre généralisation très utile dans la pratique : la définition des SVM sur des objets complexes comme des images, des graphes, des protéines où des automates pour ne citer qu'eux. Nous n'avons donc pas besoin de faire d'hypothèse sur la nature du domaine des observations X et un noyau k est défini de manière générale comme une fonction de deux variables sur $\Re$:

$$(x, x') \rightarrow \Re$$

Matrice de Gram

La matrice de Gram du noyau k(., .) pour les observations $\{x_1, \ldots, x_i, \ldots, x_n\}$ (pour tout entier n fini) est la matrice carrée K de taille n et de terme général $K_{ij} = k(x_i, x_j)$.

Noyau positif

Un noyau k est dit positif si, pour tout entier n fini et pour toutes les suite de n observations possibles $\{x_i, i = 1,..., n\}$, la matrice de Gram associée est une matrice symétrique définie positive.

L'intérêt des noyaux positifs c'est qu'il est possible de leur associer un produit scalaire. Les noyaux dit de Mercer sont des noyaux positifs définis sur un ensemble compact.

Exemples de noyaux

Les noyaux positifs se divisent en deux grandes familles principales : les noyaux radiaux qui dépendent d'une distance et les noyaux projectifs qui sont définis à partir d'un produit scalaire.

Tableau II 1:Exemples de noyaux

Type	**Nom**	**K(s,t)**
Radial	Gaussien	$\exp\left(-\frac{r^2}{\sigma}\right), r = \|s - t\|$
	Laplacien	$\exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right)$
	Rationnel	$1 - \frac{r^2}{r^2 + \sigma}$
	Loc gauss	$\max\left(0{,}1 - \frac{r}{\sigma}\right)^p \exp\left(-\frac{r^2}{\sigma}\right)$
Non Stationnaire	X^2	$\exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right), r = \sum_k \frac{(s_k - t_k)}{s_k + t_k}$
Projectif	Polynomial	$(s^T t)^P$
	Affine	$(s^T t + \sigma)^P$

	Cosinus	$\frac{s^T t}{\|s\|\|t\|}$
	Corrélation	$\exp\left(\frac{s^T t}{\|s\|\|t\|} - \sigma\right)$

La plupart de ces noyaux dépendent d'un paramètre σ appelé "largeur de bande" dont le réglage est souvent critique pour le bon fonctionnement de la méthode.

II.1.7. Implémentation des SVMs

L'implémentation des SVMs pour la classification binaire consiste à la résolution du problème dual de programmation quadratique de l'équation (II.25) pour déterminer l'hyperplan de marge maximale.

$$\begin{cases} Maximiser \sum_{i=1}^{n} \alpha_i - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \alpha_i \alpha_j y_i y_j K(x_i, x_j) \\ Souscontraintes \\ \sum_{i=1}^{n} \alpha_i y_i = 0 \\ 0 \leq \alpha_i \leq C \end{cases} \quad \text{(II.25)}$$

Où les x_i sont les exemples d'entrainement, n leur nombre et yi = ±1 leur classe respective, les α_i les multiplicateurs de Lagrange à déterminer et K est le noyau utilisé.

La résolution de ce problème consiste à déterminer les α_i optimaux. Si le nombre d'exemples est modeste (de l'ordre de 1000), les méthodes classiques de programmation quadratique tel que les méthodes quasi-Newton [59] ou les méthodes du point intérieur [60], peuvent être utilisées. Si par contre le nombre d'exemples est important (le cas habituel), des méthodes d'optimisation sont indispensables pour résoudre le problème en un temps acceptable.

En pratique, quand *n* est élevé, deux problèmes se posent : premièrement la taille de la matrice du noyau qui devient insupportable par la mémoire principale, deuxièmement le temps de recherche des α_i optimaux est exhaustif. Pour résoudre ces problèmes, plusieurs méthodes ont été développées.

La méthode de shnuking [61], effectue l'entrainement sur un nombre limité d'exemples, choisis par une heuristique [62], [63], puis ajoute itérativement les autres jusqu'à atteindre l'hyperplan optimal. Parmi les implémentations classiques de cette méthode on trouve le SVM light.

La méthode SMO (sequential minimal optimisation), est la méthode la plus utilisée actuellement, elle consiste à optimiser à chaque itération, deux α_i conjointement.

II.1.7.1. Optimisation séquentielle minimale

L'algorithme d'optimisation séquentielle optimale (SMO) a été proposé premièrement par Platt et all en 1999 [64], c'est l'algorithme le plus utilisé actuellement pour les problèmes de grande taille. Cet algorithme pousse la décomposition des α_i son maximum : à chaque itération, uniquement deux multiplicateurs de Lagrange α_i du problème dual sont optimisés. En effet, la première contrainte du problème de l'équation (II.25) implique que le plus petit nombre de α_i qui peuvent être optimisés conjointement est de 2. À Chaque fois qu'un multiplicateur est mis à jour, un autre multiplicateur au moins doit être ajusté afin de maintenir la contrainte satisfaite. Le point fort de l'algorithme est que l'optimisation des deux multiplicateurs choisis se fait analytiquement, ce qui réduit considérablement le temps d'entrainement. En plus, l'algorithme ne fait aucune opération matricielle et n'a pas besoin de maintenir la matrice du noyau en mémoire.

Plusieurs optimisations peuvent être ajoutées à l'algorithme pour l'accélérer davantage. Premièrement, la matrice du noyau K peut être gérée par une méthode de cache tel que LRU (least recently used) pour garder une simple partie de la matrice en mémoire et mettre à jour uniquement les entrées les plus anciennes. Selon [65] cette technique peut garantir de trouver jusqu'à 80 % des éléments dans une cache d'une taille de 10 % de la matrice *K*.

Même pour la fonction $f(x_i)$ calculée plusieurs fois, elle peut être mise en cache aussi par un traitement pareil.

Les auteurs de [66] proposent de larguer les exemples dont les multiplicateurs correspondants atteignent leurs limites supérieures ou inférieures (0 ou C), au cours de progression de l'algorithme. L'idée consiste à écarter les exemples xi dont les $\alpha_i = 0$, au cours de progression de l'algorithme puisque ce sont uniquement les exemples avec $\alpha_i \neq 0$ qui influencent la solution finale.

De la même manière l'algorithme SMO est utilisé pour implémenter la régression et la SVM mono classe, les détails de ces variantes peuvent être trouvés dans [62], [63].

Divers packages d'implémentation du SMO peuvent être trouvés dans la littérature, particulièrement LIBSVM [67] et SVMTORCH.

La parallélisation de l'algorithme SMO peut l'accélérer considérablement dès lors qu'il utilise lui-même une subdivision du problème dual en de plus petits problèmes. Les auteurs de [68] proposent un algorithme qui subdivise l'ensemble d'entrainement en des petites partitions traitée chacune par un processeur différent.

II.1.8. Tuning de modèle (Réglage du modèle)

L'apprentissage supervisé effectué par la méthode SVM utilise une partie de l'ensemble d'exemples d'un espace, pour calculer un modèle de décision qui sera généralisé sur l'ensemble de tous les exemples de l'espace. Il est très important d'avoir des mesures permettant de qualifier le comportement du modèle appris sur les exemples qui ne sont pas utilisées lors de l'entrainement. Ces métriques sont calculées soit sur les exemples d'entrainement eux-mêmes ou sur des exemples réservés à l'avance pour les tests.

II.1.8. 1.Taux de reconnaissance

La métrique intuitive utilisée est la précision du modèle appelée aussi le taux de reconnaissance. Elle représente le rapport entre le nombre d'exemples correctement classés et le nombre total d'exemples testées. L'équation (II.26) donne la formule utilisée.

$$P = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} L(y_i, \hat{f}(x_i)) \tag{II.26}$$

Avec

$$L = \begin{cases} 1 \; si \; y_i = \hat{f}(x_i) \\ 0 \; sinon \end{cases} \tag{II.27}$$

Généralement, la précision est donnée sous forme de pourcentage ce qui nécessite de multiplier la précision de l'équation (II.27) par 100.

II.1.8. 2. Matrice de confusion

La mesure précédente donne le taux d'erreurs commises par le modèle de décision obtenu (100 – précision), mais ne donne aucune information sur la nature de ces erreurs.

Dans la plupart des cas d'application, il est très important de connaître la nature des erreurs commises. Par exemple, lors de l'utilisation d'un modèle de décision pour des objectifs médicaux, considérer un échantillon non cancéreux alors qu'il l'est, est beaucoup plus grave de considérer un échantillon cancéreux alors qu'il ne l'est pas.

Dans le cas de classification binaire, le résultat de test d'un modèle peut être une possibilité parmi quatre :

$$\begin{cases} \hat{f}(x_i) = +1 \; et y_i = +1 \; Correcte \; positive \\ \hat{f}(x_i) = +1 \; et y_i = -1 \; Fausse \; positive \\ \hat{f}(x_i) = -1 \; et y_i = -1 \; Correcte \; négative \\ \hat{f}(x_i) = -1 \; et y_i = +1 \; Fausse \; négative \end{cases} \tag{II.28}$$

Si le modèle donne une classe positive pour un exemple d'une classe positive, on dit que c'est une classe correcte positive (CP). Si par contre l'exemple appartient à la classe négative on dit que c'est une classe fausse positive (FP). Si le modèle donne une classe négative pour un

exemple d'une classe négative, le résultat est une classe correcte négative (CN), si, par contre, la classe de l'exemple est positive le résultat est qualifié de classe fausse négative (FN).

La matrice de confusion (tableau II.2) est une matrice qui contient en lignes les observations y, et en colonnes les prédictions $\hat{f}(x)$. Les éléments de la matrice représentent le nombre d'exemples correspondants à chaque cas.

Tableau II 2:Matrice de confusion pour la classification binaire

Observation (y)	Prédictions (f)	
	+1	-1
+1	CP	FN
-1	FP	CN

Un modèle sans erreurs aura ses résultats concentrés sur la diagonale de sa matrice de confusion (CP et CN). Dans le cas multi classe la matrice sera plus large avec les classes possibles au lieu des deux classes +1 et -1. La précision P du modèle peut être calculée à partir de la matrice de confusion comme suit :

$$P = \frac{CP+CN}{CP+FP+CN+FN} \tag{II.29}$$

Deux autres mesures sont utilisées dans la littérature : la sensitivité Sv et la spécificité Sp. La sensitivité représente le rapport entre les observations positives correctement prédites et le nombre des observations positives, et la spécificité représente le rapport entre les observations négatives correctement prédites et le nombre total des observations négatives (équation II.30).

$$\begin{cases} S_v = \frac{CP}{CP+FN} \\ S_p = \frac{CN}{CN+FP} \end{cases} \tag{II.30}$$

Une autre métrique calculée à base de la sensitivité et la spécificité est utilisé par les auteurs de [69]. C'est la moyenne harmonique (équation II.31).

$$Moyenne\ harmonique = \frac{2\times S_v \times S_p}{S_v + S_p} \tag{II.31}$$

II.1.9. Évaluation du modèle

La qualité d'un modèle de décision obtenu par la méthode SVM dépend de plusieurs paramètres, à savoir le paramètre de pénalisation sur les multiplicateurs de Lagrange *C*, le noyau utilisé et ses paramètres (σ dans le cas des noyaux radial et projective) et les exemples utilisés pour l'entrainement (les vecteurs supports).

Le choix des valeurs de ces paramètres se fait actuellement à travers plusieurs essais et évaluation pour atteindre des performances satisfaisantes du modèle. Les paramètres (C^*, K^*, σ^*) optimaux pour un modèle donné sont les paramètres qui lui permettent de donner une précision de 100%. Cette situation serait idéale si l'ensemble des exemples représentait parfaitement l'ensemble de tous les exemples possibles. Le modèle appris peut donner une très grande précision face aux exemples d'entrainement, mais se comporte très mal avec les nouveaux exemples.

Cela représente un phénomène très connu en apprentissage qui est le sur-apprentissage ou l'apprentissage par cœur. Le sur-apprentissage donne, généralement, des modèles à faible capacité de généralisation, et par conséquent la mesure de précision n'est pas suffisante pour qualifier les performances d'un modèle. Les méthodes d'évaluation permettent de tirer des conclusions sur le comportement d'un modèle face à tout l'espace d'exemples en limitant l'influence des exemples d'entrainement et du bruit qui peut y exister (erreurs d'étiquetage, erreurs d'acquisition, ...) et leur ordre sur le modèle.

II.1.9.1. Réglage du *C* "chemin de régularisation"

Outre le choix du noyau, l'autre hyperparamètre à régler dans les SVM est le terme d'équilibrage *C*. Une méthode classique mais couteuse consiste à faire de la validation croisée sur une grille prédéfinie de valeurs de *C* candidates. Il existe une alternative particulièrement élégante : la technique du chemin de régularisation qui permet de calculer, pour un cout algorithmique analogue à celui du calcul d'une seule solution, un ensemble de solutions possibles pour un ensemble de valeurs de *C* remarquables.

En effet, la formulation duale des SVM est un programme quadratique paramétrique en fonction de *C*. Connaissant une solution pour un C_0 donnée, on peut montrer que cette solution varie linéairement lorsque *C* varie dans un voisinage de C_0. Afin d'illustrer ce fait et pour simplifier les calculs on considère le problème sans biais en posant $\lambda_0 = \frac{1}{C_0}$. La fonction cout à minimiser s'écrit :

$$J(f, \lambda_0) \sum_{i=1}^{n} h\big(y_i, f(x_i)\big) + \frac{\lambda_0}{2} \|f\|_H^2 \qquad \text{(II.32)}$$

Où $h(z) = \max(1 - z, 0)$ désigne la fonction charnière. La solution f_0 de ce problème est caractérisée par $0 \in \partial_f J(f_0)$ ou $\partial_f J(f_0)$ désigne le sou différentiel du cout au point f_0 La sous différentielle de J par rapport f dépend des trois ensembles d'indice $I_0, I_\alpha, et I_1$ et s'écrit :

$$\partial_f J(f, \lambda_0) = \left\{ \sum_{i \in I_\alpha} \alpha_i y_i K(x_i, *) - \sum_{i \in I_1} y_i K(x_i, *) + \lambda_0 f(*) \right\} \qquad \text{(II.33)}$$

Avec αi ∈] − 1, 0[, le sou différentiel de la fonction h(z) au point z= 1. On considère maintenant λ_n un élément du voisinage de λ_0 pour lequel les ensembles I_0 , $I_\alpha, et\ I_C$demeurent inchangés à l'optimum. En particulier aux points x_j , $j \in I_\alpha\big(f_0(x_i) = y_j\big)$: $\partial_f J(f)(x_i) = 0$. En écrivant ces équations puis en en faisant la différence on obtient :

$$\sum_{i\in I_\alpha} \alpha_{i0} y_i K(x_i, x_j) = \sum_{i\in I_1} y_i K(x_i, x_j) - \lambda_0 y_i \quad \text{(II.34)}$$

$$\sum_{i\in I_\alpha} \alpha_{in} y_i K(x_i, x_j) = \sum_{i\in I_1} y_i K(x_i, x_j) - \lambda_n y_i \quad \text{(II.35)}$$

$$G(\alpha_n - \alpha_0) = (\lambda_0 - \lambda_n) y \text{ Avec } G_{ij} = y_i K(x_i, x_j) \quad \text{(II.36)}$$

Cette dernière équation nous permet de faire apparaître l'évolution linéaire de la solution lorsque λ varie puisque

$$\alpha_n = \alpha_0 + (\lambda_0 - \lambda_n) d \text{ Avec } d = G^{-1} y \quad \text{(II.36)}$$

Pour une valeur critique de λ les ensembles $I_0, I_\alpha et\ I_1$ changent, la matrice G change aussi ainsi que le vecteur d.

L'ensemble de toutes les valeurs critiques de λ et les solutions α associées forment un chemin de régularisation que l'on peut initialiser pour des valeurs très grandes de λ avec tous les points lorsque les deux classes sont équilibrées et qui évolue lorsque λ décroît en éliminant ou échangeant des exemples.

II.1.9.2. Méthode HoldOut

La méthode HoldOut suppose que les exemples disponibles couvrent suffisamment tout l'espace d'exemples. Elle consiste à diviser l'ensemble des données en deux parties, la première partie est utilisée pour l'apprentissage et la deuxième pour la validation (test). Le test du modèle obtenu sur la partie de test permet de donner une idée sur son comportement en dehors des exemples d'entrainement et éviter le phénomène de sur-apprentissage. Le modèle qui maximise la précision pour tout l'espace d'exemple est donc celui qui la maximise pour la partie de test du fait que cette partie représente la majorité de l'espace.

Une question importante qui se pose pour cette méthode est comment choisir les deux parties, puisque ce choix a une grande influence sur la qualité du modèle. Le pire est de mettre les exemples positifs dans une partie et les exemples négatifs dans l'autre.

La division des données est une division aléatoire, est représentée comme un pourcentage de données pour la validation de modèle.

II.1.9.3. Validation croisée (cross validation)

Pour minimiser l'influence du choix du partitionnement de l'ensemble des exemples, la validation croisée subdivise l'ensemble d'entrainement initial en k sous ensemble disjoints D_1, D_2, …D_k. De même taille. L'entrainement et le test sont effectués k fois. A l'itération i le

sous-ensemble Di est réservé pour le test et le reste des exemples sont utilisés pour entrainer le modèle. La précision finale du modèle est égale à la moyenne des k précisions de test.

II.2. Algorithme de Libellule (Dragonfly Algorithm)

L'intelligence d'essaims ou bien Swarm Intelligence en Anglais (SI) est un domaine d'étude proposé pour la première fois par Beni et Wang en 1989 [70].L'étude vise à comprendre les différentes interactions entre des créatures vivantes individuelles pouvant entraîner une intelligence sociale. C'est-à-dire, elle simule et met en œuvre le comportement d'intelligence collective et sociale de toute une population sur la base de règles découvertes entre certains membres de la population [71]. Tharwat et ses collègues [72] ont résumé les principes régissant le comportement de tout essaim comme suit:

- Principe de séparation: représente l'évitement constant des collisions entre les individus d'une population. Il s'ensuit de l'équation suivante: $S_i = -\sum_{i=1}^{n}(x - x_i)$; où x représente la solution actuelle, et x_i la position dans l'individu *i* de voisinage, tandis que *n* est le nombre total de membres dans un voisinage.
- Principe de cohésion: Ce principe est basé sur la tendance des individus à s'arranger vers le point médian de la masse du voisinage et est décrit comme suit:

$$C_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} - x$$

- Principe d'alignement : qui représente la vitesse identique des membres libellules existant dans le même groupe et est défini comme suit: $A_i = \frac{\sum_{i=1}^{n} V_i}{n}$; où V_i est la vitesse de l'individu *i* de voisinage.

Le mouvement des libellules vers la nourriture dans la nature peut être exprimé par :
$F_i = x^+ + x$; où x^+ représente la position de la nourriture, et leur éloignement de l'ennemi est $E_i = x^- + x$; étant donné x^- est la position de l'ennemi [73].

La localisation / coordonnée d'une libellule est la somme de sa position x et de son pas Δx et peut être exprimée par : $x_{t+1} = x_t + \Delta x_{t+1}$; où t est l'itération en cours, et Δx_{t+1} est déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$\Delta x_{t+1} = sS_i + aA_i + cC_i + fF_i + eE_i + \omega \Delta x_i \qquad \text{(III. 70)}$$

où S_i est la séparation pour x_i, et s est son poids de séparation ; A_i est l'alignement de x_i, et a son poids d'alignement ; C_i est la cohésion de x_i et c son poids ; F_i est l'attraction alimentaire de x_i, et f est le paramètre de nourriture ; E_i est la distraction de l'ennemi et e son facteur ; et ω est le poids d'inertie. Les facteurs s, a, c, f, et e sont déterminés lors de l'optimisation et ont

une double action, celle d'exploration et d'exploitation dans l'algorithme de libellule (Dragonfly Algorithm (DA)) [73].

II.3. Méthode d'ajustement de courbe non linéaire (Lsqcurvefit).

L'ajustement de courbe est une technique d'analyse d'une courbe expérimentale, consistant à construire une courbe à partir de fonctions mathématiques et d'ajuster les paramètres de ces fonctions pour se rapprocher de la courbe mesurée on parle donc aussi d'ajustement de paramètres. On utilise souvent le terme anglais (curve fitting, profile fitting ou simplement fitting), pour désigner cette méthode ; on utilise souvent le franglais (fitter une courbe) pour dire " ajuster une courbe " [74],

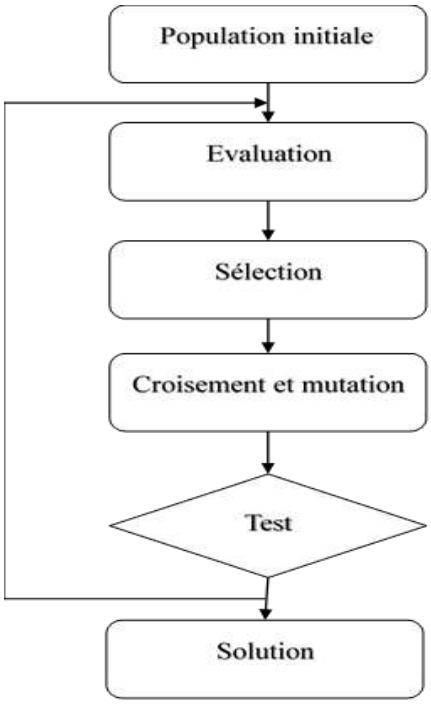


Figure II 8:Organigramme de l'algorithme génétique coupler avec lsqcurvefit

II.4. Conclusion

Il existe de nombreuses utilisations et fonctions possibles avec un ordinateur ; développement de jeux, création de pages Web, analyse de données, recherche, calculs, etc. La programmation offre de nombreuses opportunités, le plus important étant, l'apprentissage par machine. Étant donné qu'avec suffisamment de données et un modèle d'apprentissage automatique précis, il est possible de prédire des entités délicates à estimer expérimentalement ou impossible à réaliser. Ainsi, l'aspect le plus intéressant est l'apprentissage automatique, c'est ses applications possibles et déjà réelles.

Les algorithmes et systèmes d'apprentissage automatique ont connu d'importantes avancées ces dernières années grâce à la disponibilité de grands volumes de données et du calcul

intensif, sans oublier les avancées intéressantes en optimisation, et c'est la raison pour laquelle, une modélisation du coefficient d'activité à dilution infinie de solutés dans les LIs basée sur des techniques d'apprentissage de la machine semblait prometteuse.

Tout au long de ce chapitre, des techniques d'apprentissage de la machine et algorithmes qui ferons objet d'outils pour la modélisation dans ce travail sont décrites de manière explicite.

CHAPITRE III

Contribution A : Préparation et Application

III.A.1. Introduction

Elaborer des adsorbants à partir des déchets végétaux et d'un biomatériau est intéressant du point de vue économique. En effet, c'est à partir de formations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux de base [75]. L'objectif de notre étude est l'exploitation des sous-produits naturels de notre pays en adsorbant.

L'étude expérimentale de ce travail a été menée dans un laboratoire de contrôle de qualité du groupe SAIDAL. Dans ce chapitre, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir : les méthodologies employées pour la préparation des adsorbants et les réactifs utilisés, les techniques de mesure d'analyse ainsi que le mode opératoire suivi pour l'étude de la cinétique d'adsorption du polluant utilisé.

La procédure expérimentale consiste à caractériser l'adsorbant sélectionné et à étudier l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la capacité d'adsorption de ce matériau, tel que le pH, la concentration initiale du polluant et l'effet de la modification.

III.A.2. Matériels et méthodes

III.A.2.1. Matériels

a) Verrerie de laboratoire : fioles jaugées, entonnoirs, béchers, pipettes, tubes à essai, flacons, éprouvettes, spatule, barreau magnétique.

b) Papier filtre.

c) Mortier.

d) Thermomètre.

e) filtre à seringue (0.45 µm).

Matériels	Référence	Utilisation	Photos
Broyeur	-	Broyage des plantes	-
Balance analytique	SARTORIUS METTLER TOLEDO	Les masses utilisées ont été pesées à l'aide de deux balances	

Spectrophotomètre UV - Visible	Perkin Elmer Lambda 25	Est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde	
Agitateur	KMO 2	Pour but d'assurer l'homogénéisation d'un milieu.	
Karl ficher	SCHOTT Instruments	détermination de la teneur en eau par réaction chimique	
pH-mètre	METROHM (827 pH lab)	Mesure et ajusté le potentiel hydrogène pH	
Conductimètre	WTW	mesure de la conductivité électrique d'une solution	

Plaque chauffante	de type Stuart	source de chaleur pour chauffer divers objets.	
Séchoir sous vide	memmert	Est l'équipement à l'aide de laquelle le séchage sous vide pour accélérer d'opération de séchage de notre adsorbant	
Micro-onde	Condor	Utilisé principalement pour le chauffage et les séchages de notre adsorbant	
Dissoluteste	SOTAX.	Utilisé pour but de contrôler l'adsorption	

III.A.2.1.2 Produits utilisés :

III.A.2.1.2.1 Les adsorbats (polluants)

a. Méthyle parabène :

Le méthyle parabène est un ester de 4-hydroxybenzoate résultant de la condensation formelle du groupe carboxyle de l'acide 4-hydroxybenzoïque avec le méthanol. De la famille des parabènes .Il s'agit du conservateur antimicrobien le plus utilisé en cosmétique. Il se produit naturellement dans plusieurs fruits, en particulier dans les bleuets. Il a un rôle de métabolite végétal, d'agent de conservation des aliments antimicrobien, d'agent neuroprotecteur et d'agent antifongique[76].

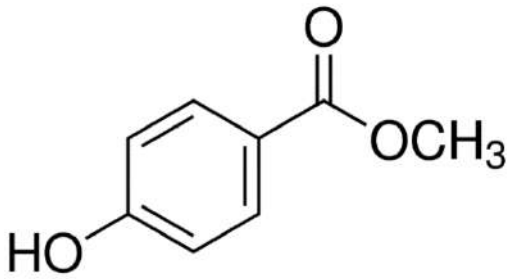


Figure III.A 1:Structures chimique de méthyle parabène

a.1 Caractéristiques physico-chimiques du méthyle parabène :

Tableau III.A 1:Caractéristiques physico-chimiques du méthyle parabène.

Nom usuel	Méthyle parabène
Appellation chimique	Méthyle 4-hydroxybenzoate
Aspect	Poudre blanche
Formule brute	C8 H8 O3
Masse molaire (g/mol)	152.15
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	0.25 %
pH	3 - 4.5
pKa	8.31
λ max (mn)	256
Point d'ébélution (° C)	270.5
Point de fusion (° C)	131
Pression de vapeur à 25°C (Pa)	0,114

*Log Kow (*coefficient de partage)	1,96
Indice de réfraction	1.525
Solubilité dans le Méthanol g/100g a 25 °C	59
Solubilité dans l éthanol g/100g à 25 °C	52
Solubilité dans le Propylène glycol g/100g à 25 °C	22
Solubilité dans l'Huile d'arachide g/100g à 25 °C	0.5
Solubilité dans l'acétone g/100g à 25 °C	64
Solubilité dans le Benzène g/100g à 25 °C	0.7
Solubilité dans l'Éther g/100g à 25 °C	23
Solubilité dans le tétrachlorure de carbone	0.1

a.2 Utilisation :

a.2.1 Utilisation cosmétique et pharmaceutique

Il est utilisé dans de très nombreux produits d'hygiène, de soin et de maquillage, crèmes solaires, crèmes hydratante, dentifrices, déodorants, lotions après rasage, gels, poudres, savons, rouge à lèvres, teintures capillaires, mascaras, shampooing, détergents.

Le méthyle parabène est utilisé en tant qu'excipients dans les médicaments dans le but d'éviter la contamination microbiologique médicaments et d'empêcher la dégradation des principe(s) actif(s). Il est aussi employé comme agent plastifiant dans certains médicaments. Il permet de diminuer la température vitreuse et ainsi de ramollir le médicament pour faciliter son extrusion [77].

Quelques utilisations dans le domaine pharmaceutique :

Crème, pommades, onguents, lotions, ovules, suppositoires, crèmes « barrière », solutions injectables, gouttes nasales, sirops, comprimés, lyophilisats oraux, médicaments vétérinaires.

a.2.2 Utilisation alimentaire

Assaisonnements, caviar et autres œufs de poissons, conserves de poissons / fruits, crèmes, friandises, gelées, jus de fruits, préparations à base de lait, sauces industrielles, sirops, viandes hachées, articles de boulangerie et pâtisserie, confitures, poissons fumés, tomates.

a.3 Toxicité

La toxicité est la mesure de la capacité d'une substance chimique, radionucléide, molécule organique, etc. à provoquer des effets néfastes et mauvais pour la santé ou la survie chez toute forme de vie (animale telle qu'un être humain, végétale, fongique, bactérienne), qu'il s'agisse

de la vitalité de l'entité ou d'une de ses parties (ex. : foie, rein, poumon, cœur, chez l'animal), la toxicité de Méthyle parabène ont été mentionné dans de tableau suivant.

Tableau III.A 2:Toxicité du méthyle parabène

Souris	DL_{50}	Oral	>8 gm/kg (8000 mg/kg)	Nerve périphérique et sensation : Paralyse flaccide sans anesthésie (habituellement blocage neuromusculaire) Comportement : ataxie	Journal de l'American pharmaceutical association édition scientifique,45(260),1956
Mouse	DL_{50}	intraperitoneal	960 mg/kg (960 mg/kg)	Nerve périphérique et sensation : Paralyse flaccide sans anesthésie (blocage neuromusculaire général). Comportement : somnolence (activité déprimée générale) ataxie	Journal de l'American pharmaceutical association édition scientifique,45(260),1956

a.4 Le choix étudier répond aux critères suivants :

- ✓ Solubilité dans l'eau.
- ✓ Tension de vapeur faible.
- ✓ Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- ✓ Très utilisé dans plusieurs domaines
- ✓ Sa dégradation donne des composés toxiques : benzène et toluène

b. Bleu de Méthylène :

Le Bleu de Méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine, un colorant cationique. C'est un composé organique appartenant à la famille des Xanthines [78] dont le nom en nomenclature systématique est 3,7-bis-phenazathionium. Le bleu de Méthylène soluble dans l'eau et plus légèrement dans l'alcool, il se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un bleu foncé. Ce colorant est choisi comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne et sa structure chimique représente dans la Figure III.A.2

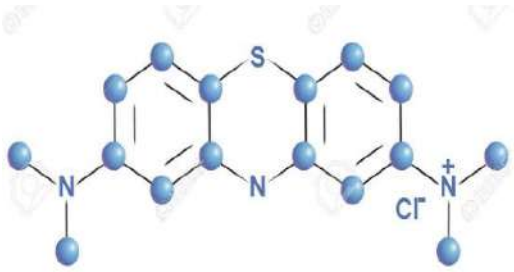


Figure III.A 2:Structure chimique du bleu de Méthylène

b.1 Caractéristiques physico-chimiques du bleu de Méthylène :

Tableau III.A 3:Structure chimique du bleu de Méthylène

Aspect	Cristaux vert foncé ou poudre cristalline avec éclat bronze.
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Nom usuel	Bleu de méthylène
Appellation chimique	Est 3,7-bis (diméthylamino) phenazathionium
Famille	Xanthines (colorant basique)
Formule brute	C16 H18 Cl N3S
Masse molaire (mg/ l)	319.86
Surface topologique polaire Å²	43.9
Nombre d'atomes lourds	21
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20 °C	40
Ph	5.9
pKa	3.8
Log Kow	0.75
λ max (mn)	658
Point de fusion	180
Décomposition	Lorsqu'il est chauffé jusqu'à décomposition, il émet des fumées très toxiques de (oxydes d'azote, oxydes de soufre et chlorure).
Stabilité	Stable dans les conditions de stockage recommandées
Solubilité dans le ?	Facilement soluble dans l'alcool soluble dans Chloroforme,

b.2 Utilisation :

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que :

-Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).

-Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).

-Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorants capillaires).

-Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).

-Dans l'imprimerie (encre, papier).

-Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques…

-Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical…).

-Dans diverses industries, utilisées pour des carburants et des huiles [79].

b.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [80], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [81]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [82]et les eaux [83]. L'exposition aigue à ce produit causera :

-Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanents aux yeux [83],[84]

-Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [83] et augmentation de la fréquence cardiaque [85]

-Par injection : irritation de l'appareil gastro-intestinal [84], nausée, transpiration prodigue, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains [83], [85],[86].

b.4 Dangers

b.4.1 Dangers évidents

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais gouts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et d'eaux stagnantes [87].

b.4.2 Dangers à long terme

Le bleu de méthylène n'est pas toxique directement, une portion significative de son métabolite l'est. Son effet mutagène, tératogène ou cancérigène apparaisse après dégradation

de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [87].

b.5 Le choix étudié répond aux critères suivants :

-Solubilité élevée dans l'eau.

-Tension de vapeur faible.

-Analyse par spectrophotomètre UV/visible.

-Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

-Possibilité de faire une comparaison avec nos résultats car il est très utilisé dans le domaine d'adsorption.

III.A.2.1.2.1.1 Réglementation sur les rejets

Vus le grand danger que pose l'industrie dans l'utilisation du bleu de méthylène et le méthyle parabène dans notre vie quotidienne sur l'environnement et notre santé, L'Algérie comme certain pays a mis une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents dans le milieu hydrique[88].

Tableau III.A 4:Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents dans le milieu hydrique.

Paramètres	Valeur limite
T (°C)	30
pH	6,5 - 8,5
DBO_5 (mg/l)	150
DCO (mg/l)	250
Matières décantables (mg/l)	0,4
Matières non dissoutes (mg/l)	30
Oxydabilité (mg/l)	100
Permanganate (mg/l)	20

III.A.2.1.2.2 Autre produit :

Tableau III.A 5:D'autres produits chimique utilisés

$Zn\ cl_2$	Chlorure de zinc
H_3PO_4	Acide phosphorique
H_2SO_4	Acide sulfurique
Hcl	Chlorure d'hydrogène

III.A.2.1.2.3 Les bio adsorbants

a. Luffa cylindrique :

La luffa cylindrique (syn Luffa Aegyptica) couramment appelée sponge gourd, smoothLoffa, loofah sponge, fait partie de la famille des cucurbitacées. C'est une vigne courante avec des feuilles arrondies et des fleurs jaunes. C'est une plante herbacée[89].

Luffa principalement composée de cellulose 60 %, d'hémicellulose 30 % et de lignine 10 %, c'est pourquoi elle s'appelle un matériau lignocellulosique. La couleur du fruit de luffa à l'étape tendre est verte et jaune à la maturité. Les fruits sont lisses et cylindriques avec une chair blanche. La longueur du fruit est de 30 à 40 cm et contient de 50 à 60 graines [90].



Figure III.A 3:Luffa Cylindrica

b.Cupressus

b.1 cupressus sempervirents.

Est communément appelé cyprès vert ou de Provence ou encore le cyprès commun et aussi cyprès d'Italie [91]. Le cyprès vert est un grand arbre à écorce lisse gris-rougeâtre de 15 à 20m de hauteur (peut atteindre 30 à 40m) et un tronc bien développé (peut atteindre 3m), cet arbre grandit rapidement jusqu'à l'âge de 20ans et sa longévité peut atteindre 500ans [92]. Ses feuilles sont persistantes, aromatiques, verts foncé et sont disposées en écailles fines le long des rameaux ; elles les recouvrent étroitement en formant à chaque fois une rangé de 4 écailles poussant tout autour des rameaux [93].

Les fleurs unisexuées sont situées aux extrémités des rameaux et sont groupées en chatons, dont on distingue les chatons mâles de couleur jaune à brun claire chargés en pollen pouvant être allergisant (en février – mars), les chatons femelles sont verts globuleux réunis en bouquet à l'extrémité des jeunes pousses [94]. Les cônes femelles sont globulaires (2-4 cm), brillant, opposées transversalement sur un axe court. Les écailles ovulifères portent de

nombreux ovules. Les graines sont irrégulières, brun brillant et étroitement ailé. La floraison a lieu au printemps; Les cônes mûrissent au printemps suivant [92].

b.2 Utilisation

Le cyprès vert est utilisé depuis longtemps en zone agricole comme coupe-vent, il a connu un développement considérable comme haies des résidences et jardins privatifs avec le développement des banlieues à partir des années 1970. Il est aussi beaucoup utilisé en médecine traditionnelle et les parties utilisées sont les feuilles et les cônes par exemple contre les hémorroïdes, au Cameron les branches de feuilles séchées sont utilisées pour protéger leurs stocks de graines contre les infestations d'insectes [95],[92],[91]. En phytothérapie l'extrait circulation veineuse. L'huile essentielle du cyprès est un antiseptique et antispasmodique [92].le cyprès est incorporé dans les préparations (pommades et suppositoires) utilisés pour traiter les hémorroïdes et les varices;

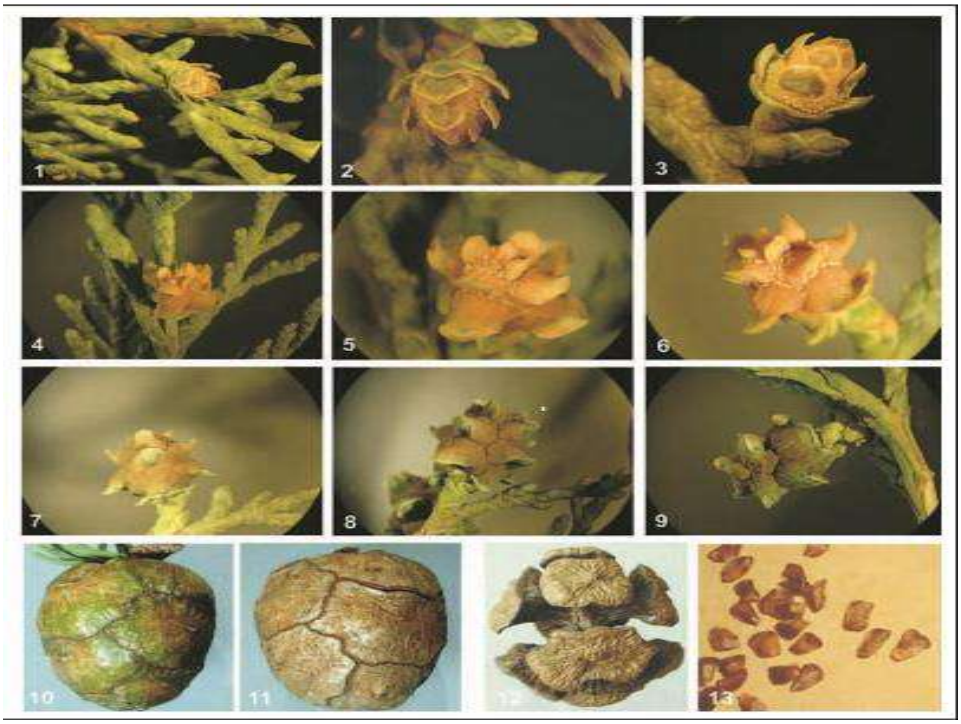


Figure III.A 4:Etapes de formation de la graine du Cupressus sempervirens L [94].

c. La coquille d'Amande :

La coquille d'amande est le matériel lignocellulosique formant l'endocarpe épais du fruit d'amandier qui présente plus de 50 % du poids total de la graine. Elle constitue par ce pourcentage une quantité importante de l'exploitant, par exemple comme matière première

utilisée pour la préparation des charbons actifs. Les propriétés chimiques de la coquille d'amande sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau III.A 6:Composition chimique des coquilles d'amandes [96].

Composé	Composition (g/100g)
Humidité	7,02 ± 0,5
Protéine	2,03 ± 0,06
Cendre	0,91 ± 0,04
Matière grasses	0,27 ± 0,03
Minéraux	Na : 1,88g, K : 11,16g, Ca : 130,34g, Mg : 27,8g.
Sucre réducteur	0,19 ± 0,08
Carbohydrates	89,77 ± 0,038



Figure III.A 5:Coquilles d'amande.

La région de prélèvement :

Les matériaux végétaux utilisés dans cette recherche sont les fruits du Cupressus sempervirens, Coquilles d'amande qui ont été récoltés durant le mois de février 2020 au niveau de aindehab à côté de l'université Yahia Fares Médéa, et la luffa a été ramené de l'ouest algérien (Ain tadles Mostaganem).



Figure III.A 6:Localisation sur google maps.

III.A.2.2. Méthode

III.A.2.2.1 Préparation des adsorbants :

a.Coquille d'amande :



Collecte



Broyage



rinçage

Séchage

décorticage et Séparation





Figure III.A 7:Etapes de prés traitement de l'échantillon (coquille d'amande).

b. Cupressus (cyprès)



Figure III.A 8:Etapes des prés traitement de l'échantillon (cupressus)



Figure III.A 9:Poudre obtenue après séchage.

c. Luffa :

La courge de luffa est lavée abondamment à l'eau de robinet tiède puis à l'eau distillée afin d'éliminer les impuretés. Puis séchée dans un micro-onde jusqu'au point Constant après le broyage est réalisé à l'aide d'un moulin à café, les particules récupérés sont tamisées.



Figure III.A 10:Lavage, séchage et broyage du luffa.

Le Lavage ; Les biomatériaux obtenue sont lavés plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu' à l'obtention des eaux de lavage claires.

Le séchage ; Le séchage d'une partie des matériaux a été fait dans une étuve, pendant 24 heures à 105°C, et l'autre partie a été séchée au micro-onde.

Le broyage ; Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille.

Le Tamisage ; Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres < 350 μm. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques.

III.A.2.2.2 La fabrication de charbon actif :

Les bio adsorbants modifiés en vue de la fabrication de charbons actifs passent par deux grandes étapes de modification qui sont la carbonisation et l'activation :

A - La carbonisation :

La carbonisation consiste en une dégradation thermique conduite sous atmosphère inerte à environ 600°C lors de cette étape, les composés volatils présents dans le précurseur sont éliminés, conduisant ainsi à la formation d'une surface poreuse limitée. C'est à partir de cette surface créée durant la carbonisation que se développera, lors de l'activation, la porosité du matériau final [97].

B - L'activation :

L'activation est réalisée au moyen d'un gaz oxydant, le plus souvent de la vapeur d'eau et/ou du dioxyde de carbone, à une température comprise entre 800 et 1200 °C [98]. Cette

gazéification partielle et sélective de la surface des fibres permet le développement d'un volume poreux uniforme et l'obtention de surfaces spécifiques élevées.

III.A.2.2.3 Modification des bio adsorbants

En vue d'améliorer les capacités d'adsorption des biomatériaux, plusieurs travaux ont examiné la possibilité de modifier leurs propriétés. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble. Dans certains cas, la stabilisation des adsorbants passe par une modification substantielle de leurs propriétés physico-chimiques. Les méthodes de modification les plus utilisées sont : Les procédés physico-chimiques :

L'application des procédés physicochimiques vise à renforcer leur propriété du matériau, parallèlement au renforcement de sa structure. Elles consistent en une activation réalisée à haute température avec ajout d'une solution chimique. Le matériau après avoir subi les étapes de préparation classique (broyage, tamisage, ...) est imprégné d'une solution chimique à concentration connue puis, séché à haute température et lavé jusqu'à pH sensiblement neutre. Lors de la modification chimique, les solutions généralement utilisées sont des acides (H_2SO_4, HCl, HNO_3, H_3PO_4 et H_2S), des bases (NaOH, KOH et $Ca(OH)_2$), des sels ($CaCl_2$ et NaCl), des aldéhydes (HCHO ou CH_2O), des alcools (CH_3CH_2OH), et pour la modification physique on utilise des gaz comme la vapeur d'eau, le CO_2, N_2 etc.

Dans notre étude on a essayé 6 méthodes de modification sur le bio-adsorbant sélectionner sont notées de 1 à 6 :

a.Première modification

A été effectué en utilisant le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique selon le procédé suivant: une quantité de bio adsorbant (poudre) a été calcinée et déposée dans un erlenmeyer contenant 50 ml du chlorure de zinc et 50 ml d'acide chlorhydrique durant 24 h. la solution été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

La masse de charbon activé a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.



Figure III.A 11:Echantillon traité par la 1 ère modification.

b.Deuxième modification

En utilisant le chlorure de zinc 50 % et l'acide phosphorique 10 %. Une quantité de bio adsorbant (poudre) a été déposée dans un erlenmeyer contenant 50 ml de zinc, et 50 ml d'acide phosphorique durant 24 h. la solution été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

La masse d'adsorbant activé a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.



Figure III.A 12:Echantillon traité par la 2 éme modification.

c.Troisième modification

En utilisant l'acide sulfurique 50 %. Une masse d'adsorbant poudre plus le reflux ont été déposés dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'acide sulfurique durant 2h.

la solution été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.

La masse d'adsorbant activé a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.

Après le séchage on a calciné cette masse.



Figure III.A 13:Echantillon traité par la 3 éme modification.

d.Quatrième modification

Une quantité d'adsorbant modifie de la 3ème préparation (modification) a été déposée dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'acide chlorhydrique durant 24 h.

la solution été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La masse d'adsorbant activé a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.



Figure III.A 14:Echantillon traité par la 4 éme modification.

e.Cinquième modification

A été effectué en utilisant le chlorure de zinc et l'acide chlorhydrique selon le procédé suivant : une quantité de bio adsorbant a été déposée dans un erlenmeyer contenant 50 ml de chlorure de zinc et 50 ml d'acide chlorhydrique durant 24 h.

La solution a été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La masse d'adsorbant activé a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.



Figure III.A 15:Echantillon traité par la 5 éme modification.

f.Sixième modification

Une quantité de bio-adsorbant (poudre) a été déposée dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'acide sulfurique 2 N, déposé sur une plaque chauffante à 80 °C jusqu'à l'èbulution, la solution a été filtrée sur un papier filtre. Le filtrat obtenu est rincé par l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre. La masse d'adsorbant a été séchée dans une étuve à 150 °C pendant 24 h.

Cette masse a été déposée dans une solution de $Zncl_3$ pendant 24 h, chauffée légèrement, filtrée et rincée avec l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un pH neutre.



Figure III.A 16:Echantillon traité par la 6 éme modification.

III.A.3. Résultat et discussion

III.A.3.1. Courbe d'étalonnage

a. Méthyle parabène

Nous avons préparé dans une fiole de volume 100 ml une solution mère de méthyle parabène (m = 50 mg), en utilisant l'eau distillée, La courbe d'étalonnage est établie pour une concentration allant de 0 à 0.01 mg/ml de méthyle parabène, le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus :

Tableau III.A 7:La concentration en fonction de l'absorbance.

A (D0)	**0,9818**	**0,7319**	**0,5008**	**0,4032**	**0,1942**	**0,0947**	**0**
C (mg/ml)	0,01	0,0075	0,005	0,004	0,002	0,001	0

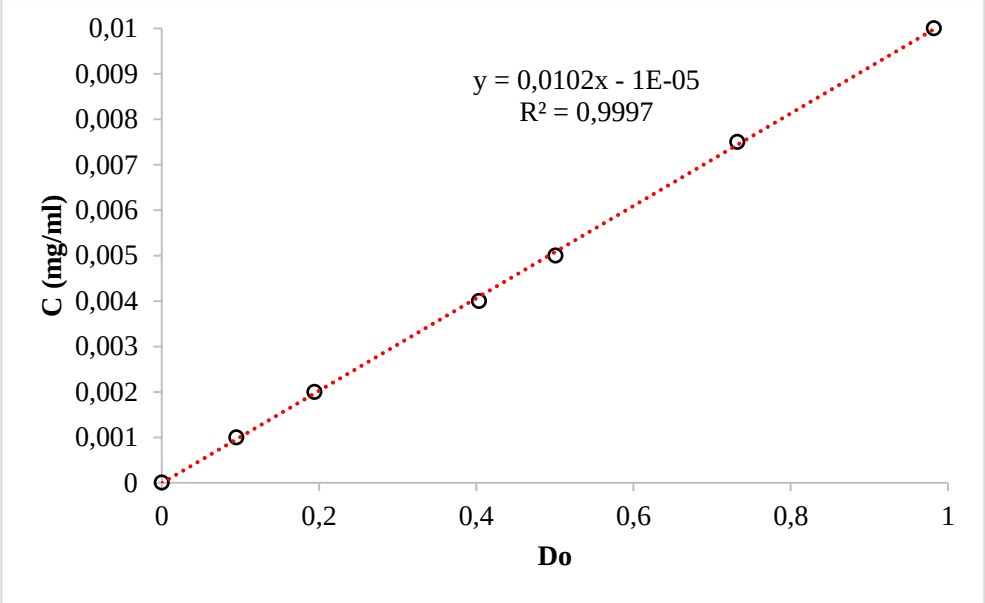


Figure III.A 17: La Courbe d'étalonnage du méthyle parabène.

b. Bleu de méthylène

Nous avons préparé dans une fiole de volume 100 ml une solution mère de bleu de méthylène (m = 50 mg), en utilisant l'eau distillée. La courbe d'étalonnage est établie pour une gamme de concentration allant de 0 à 0.007655 mg/ml de bleu de méthylène, le tableau et la droite d'étalonnage donnant la concentration en fonction de l'absorbance expliquent en plus.

Tableau III.A 8:La concentration du bleu de méthylène en fonction de l'absorbance

DO	**0,936**	**0,7**	**0,56**	**0,465**	**0,3636**	**0,2636**	**0,1739**	**0,1253**	**0,0837**	**0**
C (mg/ml)	0,077	0,057	0,00459	0,0038278	0,00306	0,00229	0,00153	0,00114	0,00077	0

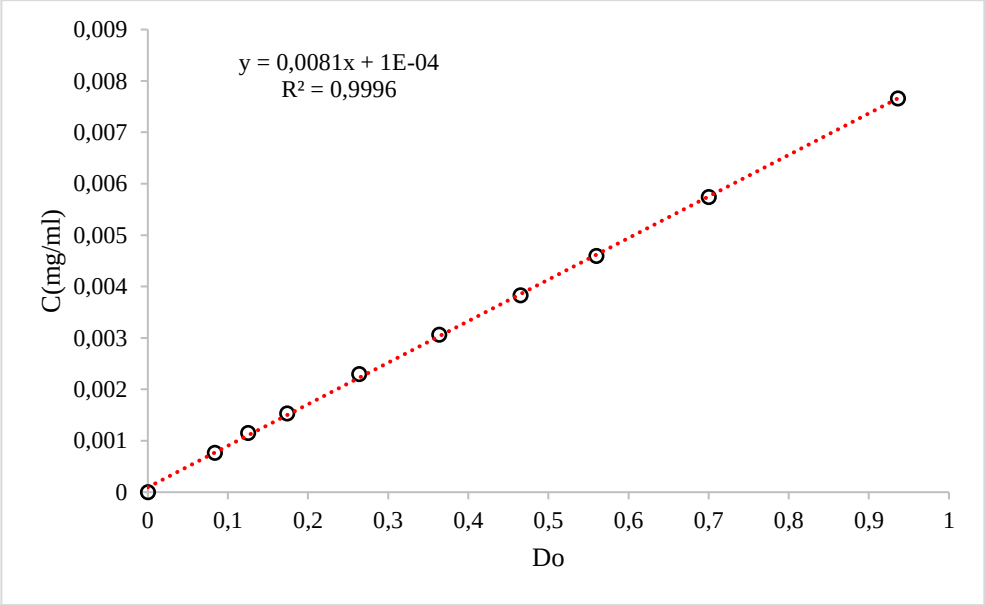


Figure III.A 18:La Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.A.3.2. Choix de bio adsorbant

Avant de procéder aux expériences, nous avons réalisé une étude préliminaire pour déterminer le meilleur bio-adsorbant, dans cette partie, nous avons étudié le phénomène d'adsorption du méthyle parabène (polluant) par plusieurs bio-adsorbants préparés, comme mentionné précédemment.

L'étude de la cinétique de l'adsorption du méthyle parabène par les bio-adsorbants (amande, luffa, cupressus) est réalisée dans des béchers contenants des solutions aqueuses de méthyle parabène de 300 ml de volume, mis en contact avec des échantillons de 30 mg d'adsorbant, a un pH donné, Les mélanges soumis à une agitation d'environ 200 tr/mn, jusqu'au point de saturation de l'adsorbant. Les prélèvements de la phase aqueuse ont été effectués en fonction du temps, ces échantillons sont analysés par spectroscopie Ultra-Violet-Visible.

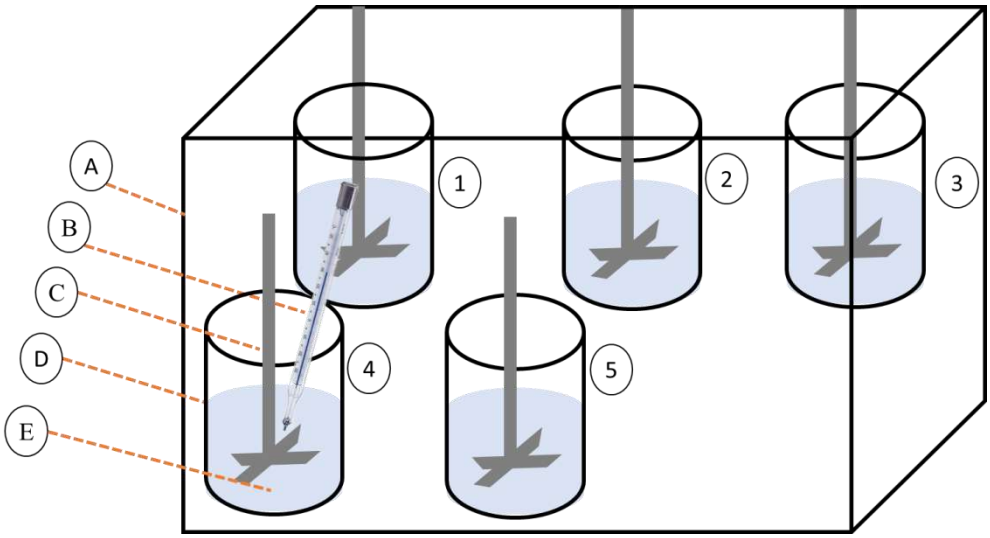


Figure III.A 19:Schéma représentant l'expérience.

A. Dissolu teste.
B. Thermomètre.
C. Agitateur.
D. Godet (bécher).
E. Solution.
    1) .300 ml eau distillée + 30 mg de coquille d'amande séchée par micro onde.
    2) .300 ml eau distillée + 30 mg de la luffa séchée par micro onde.
    3) .300 ml eau distillée + 30 mg de coquille d'amande sécher par étuve.
    4) .300 ml eau distillée + 30 mg du cupressus séché par étuve .
    5) .300 ml eau distillée + 30 mg du cupressus séché par micro onde.

III.A.3.2.1. Calcul de la quantité adsorbée en fonction de temps (qt) et le rendement

La quantité adsorbée et le rendement sont déterminés par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \qquad \text{(III.A.1)}$$

$$R\,\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad \text{(III.A.1)}$$

Avec :

Qt : Quantité de MP adsorbée par les bio-adsorbants (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du MP dans la phase aqueuse (mg/mL).

Ce : Concentration résiduelle de la solution de MP à l'équilibre (mg/mL).

m : Masse d'adsorbant (mg).

R : le rendement.

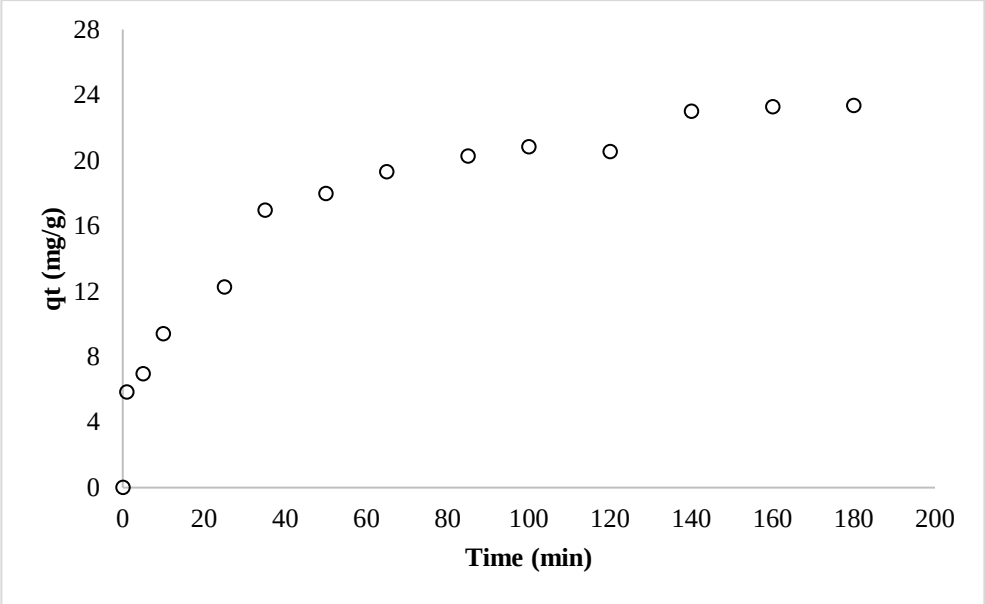


Figure III.A 20: Quantité de MP adsorbé en fonction du temps par l'amande séchée par micro-onde.

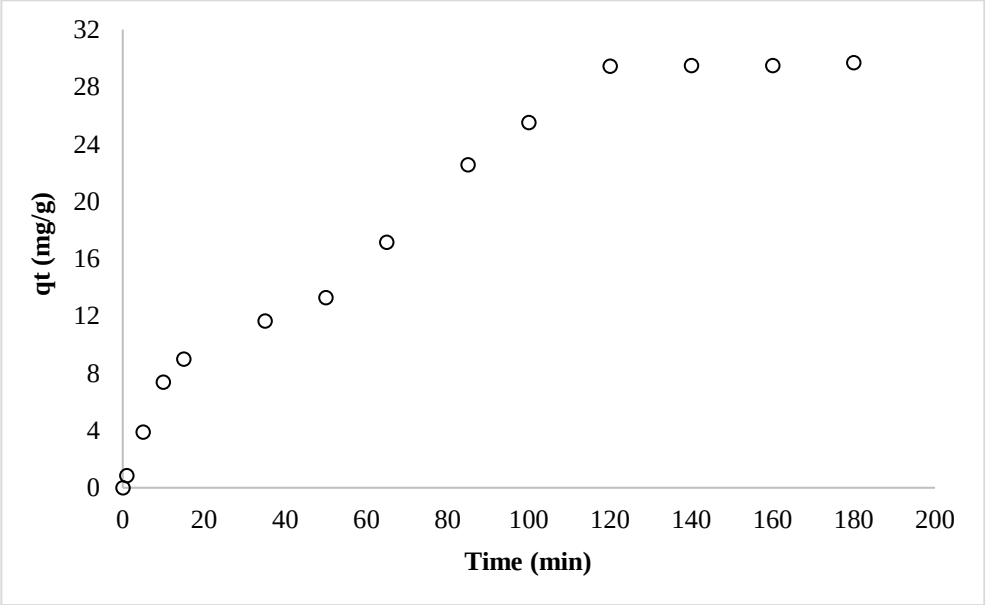


Figure III.A 21:Quantité de MP adsorber en fonction du temps par l'amande séchée par étuve.

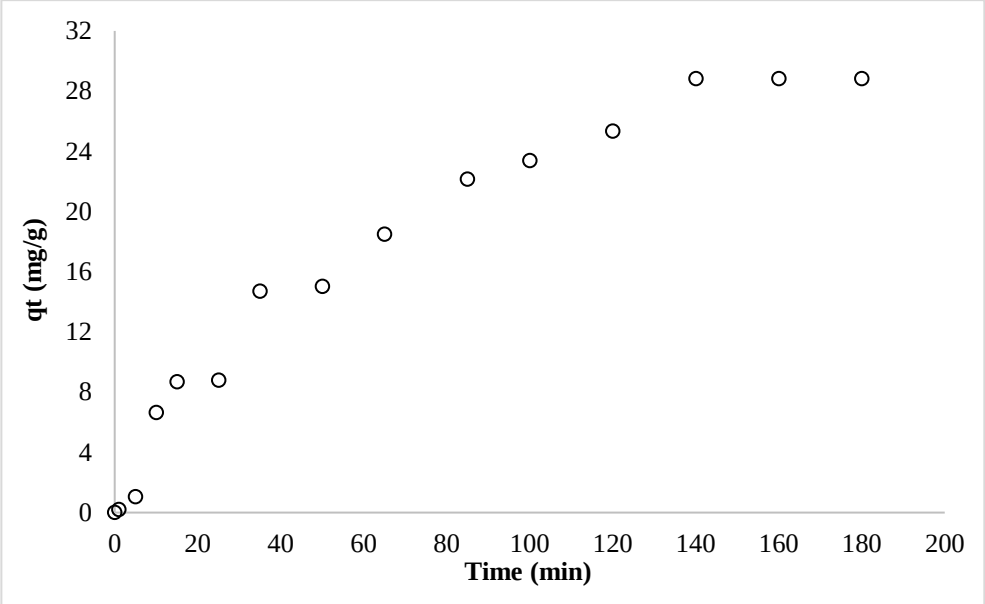


Figure III.A 22: Quantité de MP adsorber en fonction du temps par le luffa séché par micro-onde.

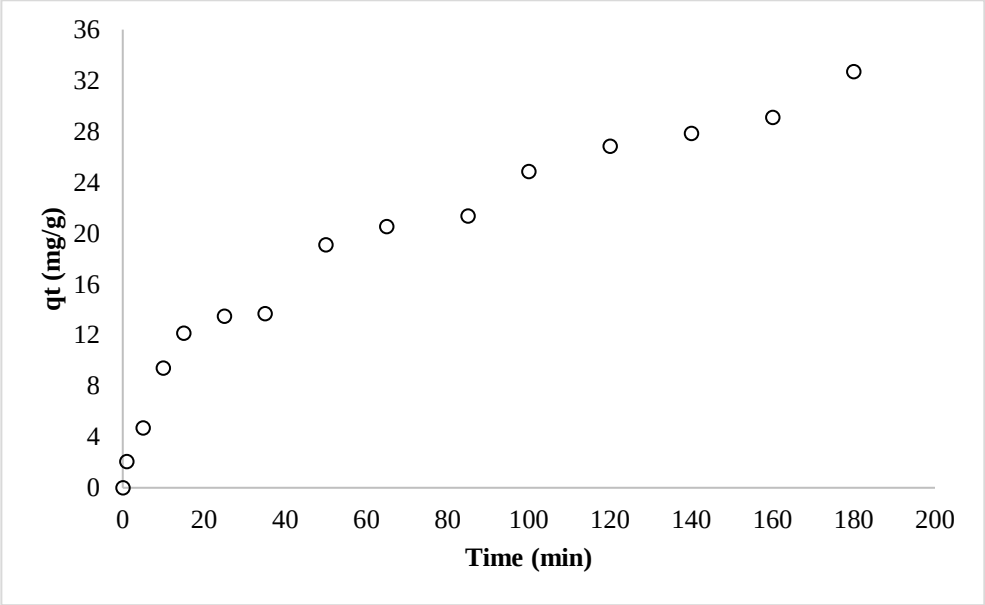


Figure III.A 23: Quantité de MP adsorber en fonction du temps par cupressus séchée par étuve.

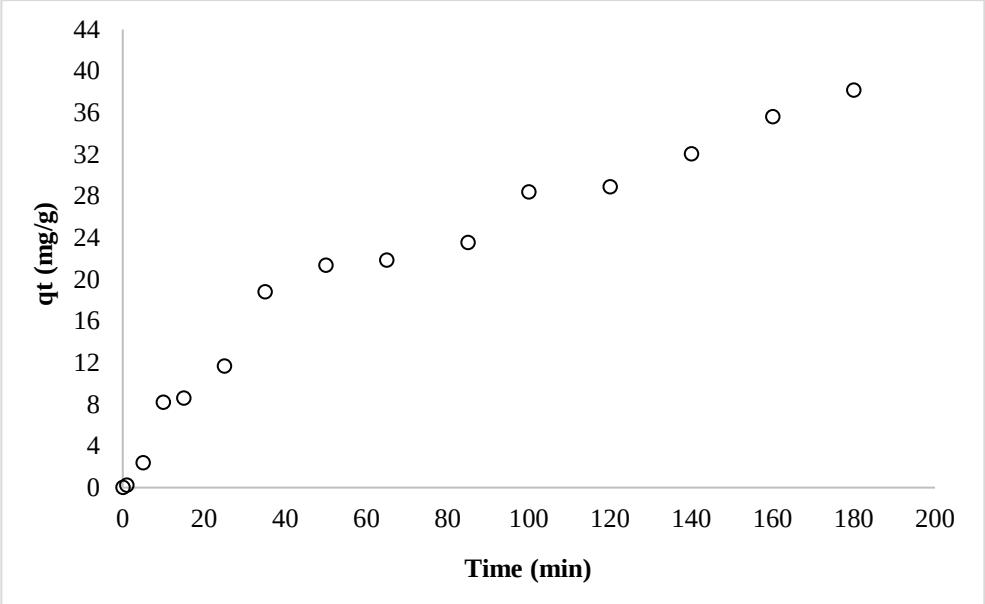


Figure III.A 24: Quantité de MP adsorber en fonction du temps par cupressus séchée par micro-onde.

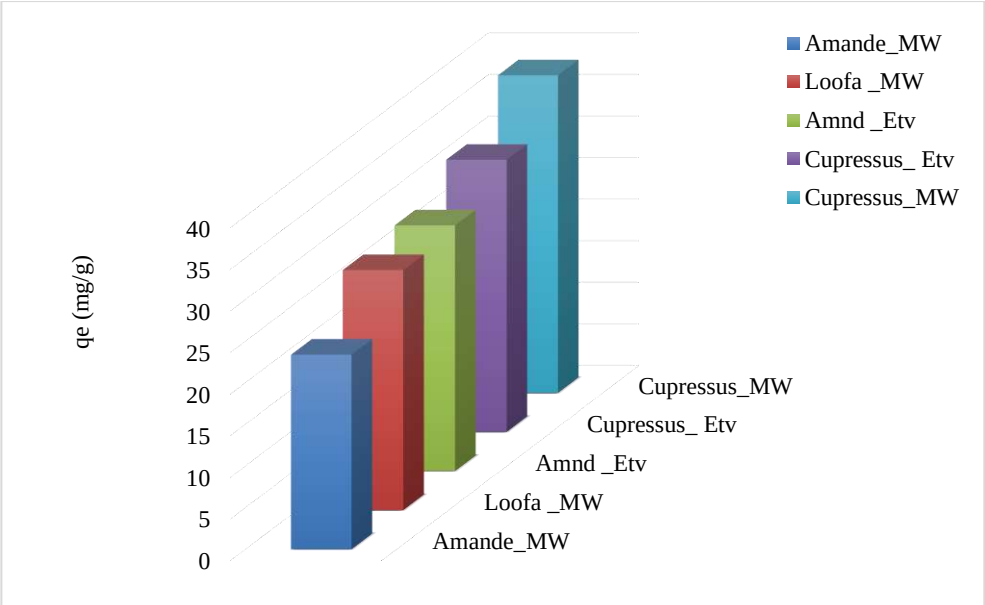


Figure III.A 25: Histogramme représentant la quantité du méthyle parabène adsorbée par les bio-adsorbants.

Tableau III.A 9:La quantité du méthyle parabène adsorbée par les bios-adsorbants et le rendement.

Bio adsorbant	qe (mg/g)	R%
Amande_MW	23,342	10,7
Loofa _MW	28,824	13,2
Amnd _Etv	29,498	13,5
Cupressus_ Etv	32,700	15
Cupressus_MW	38,168	17,5

D'après les graphes et les résultats obtenus lors de l'adsorption de MP sur les cinq adsorbants utilisés. On remarque que : qe1 < qe2 < qe3 < qe4 < qe5 et R1 < R2 < R3 < R4 < R5. Ces résultats montrent globalement que, la quantité de méthyle parabène adsorber par le cupressus séché par micro – onde, est égale à 38,168 mg/g est la plus grande donc on va continuer notre étude avec.

III.A.3.3. L'effet de modification :

Pour évaluer et présenter l'effet des modifications sur le bio absorbant qui a été choisi nous avons utilisé le bleu méthylène comme polluant

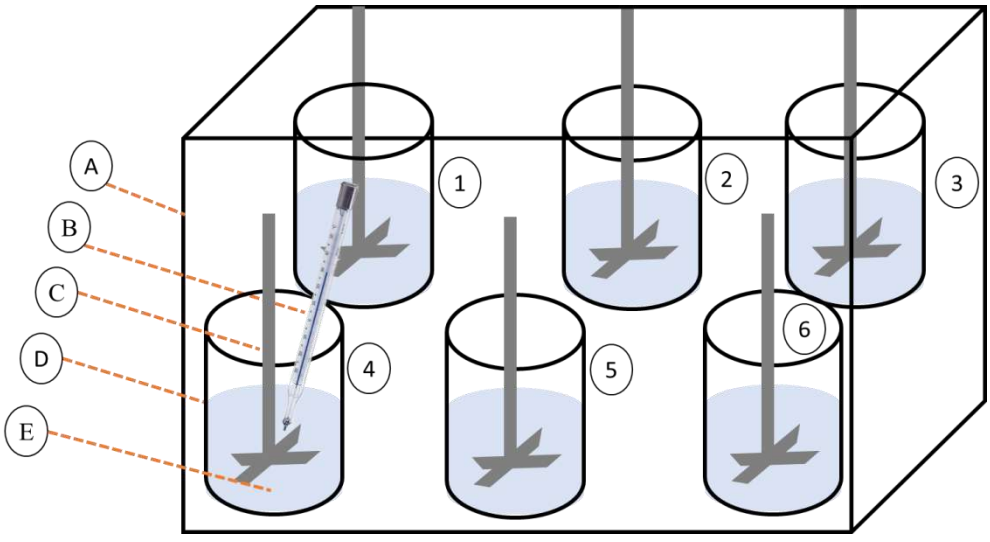


Figure III.A 26:Schéma représentant l'expérience

A. Dissolu test
B. Thermomètre.
C. Agitateur.
D. Godet (Bécher).
E. Solution.

1) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 1 ^{ier} modification.
2) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 2 ^{éme} modification.
3) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 3 ^{éme} modification.
4) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 4 ^{éme} modification.
5) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 5 ^{éme} modification.
6) 400 ml d'eau distillée + 50 mg du cupressus (MO) de la 6 ^{éme} modification.

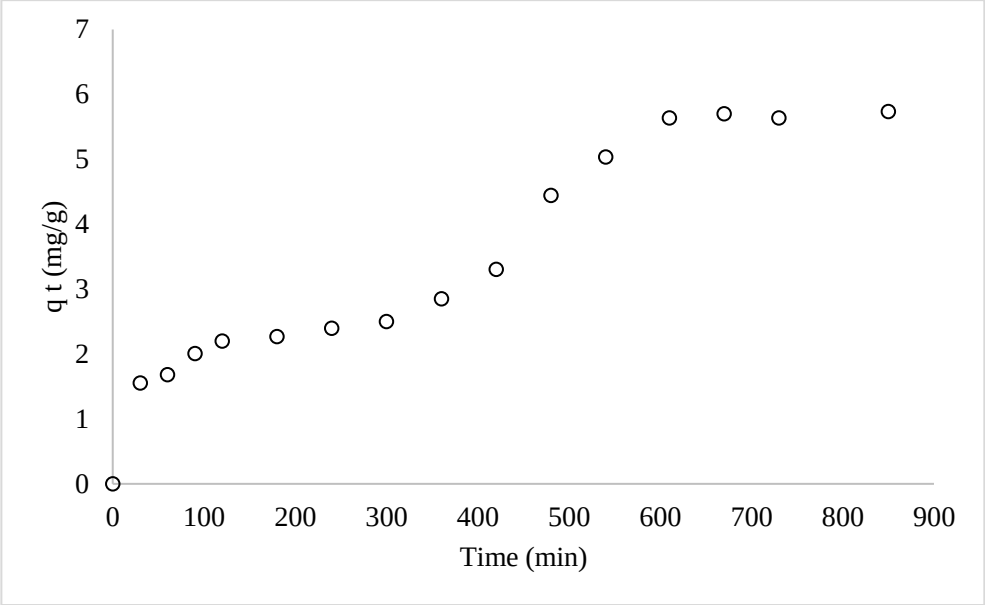


Figure III.A 27:Quantité de MB adsorbé en fonction du temps par La préparation 1.

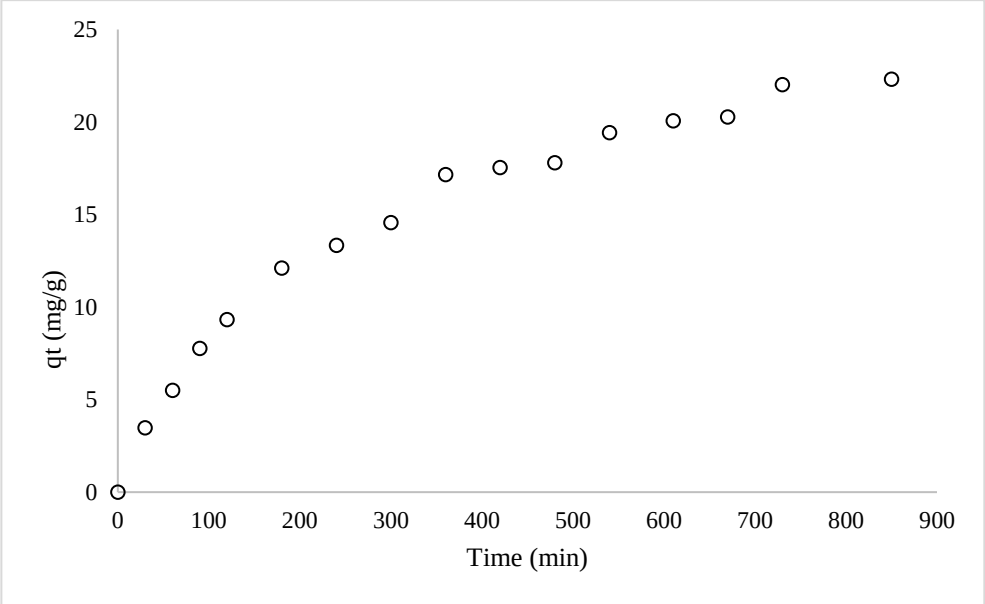


Figure III.A 28: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 2.

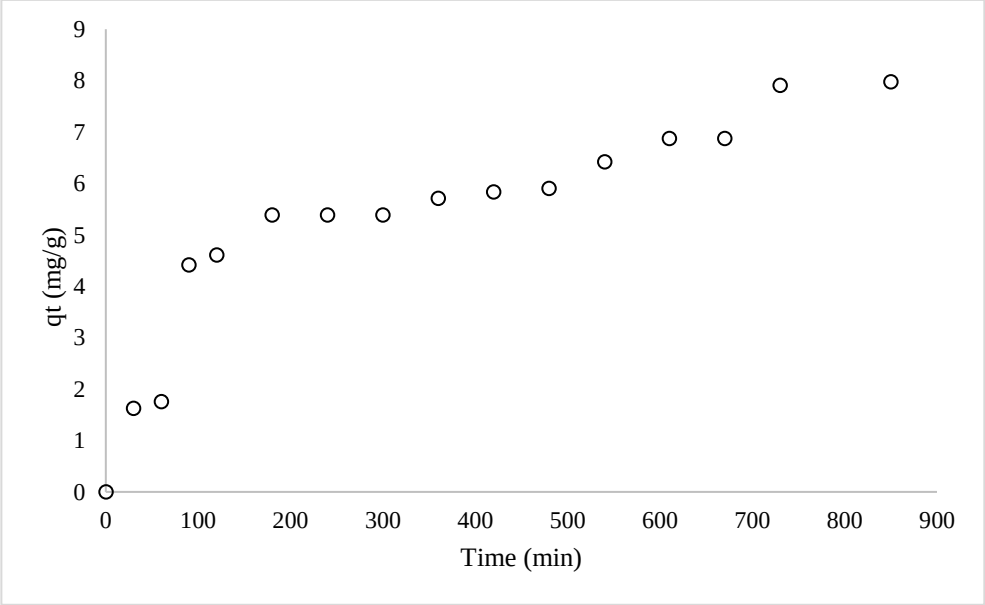


Figure III.A 29:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 3.

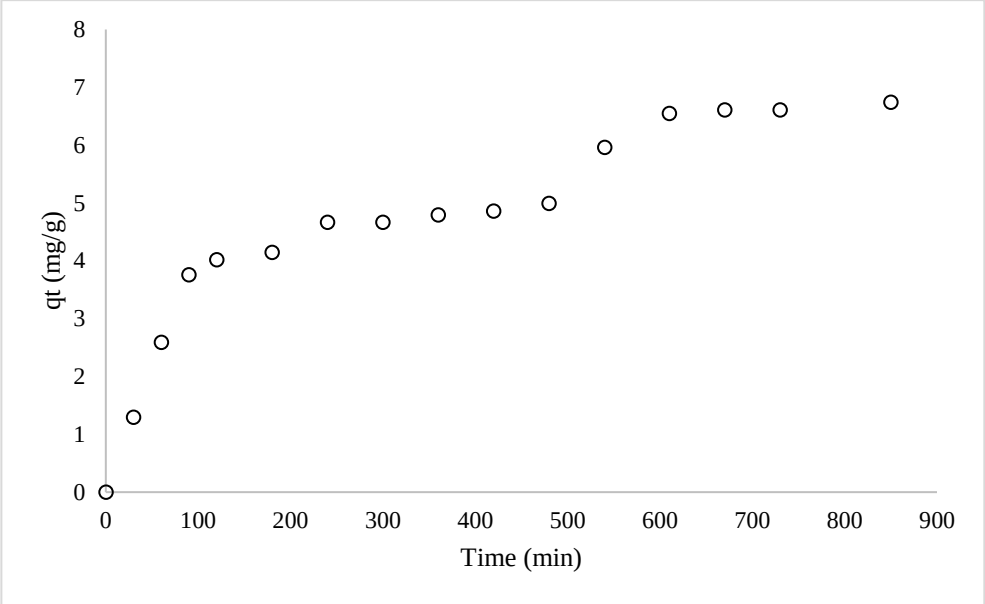


Figure III.A 30: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par La préparation 4.

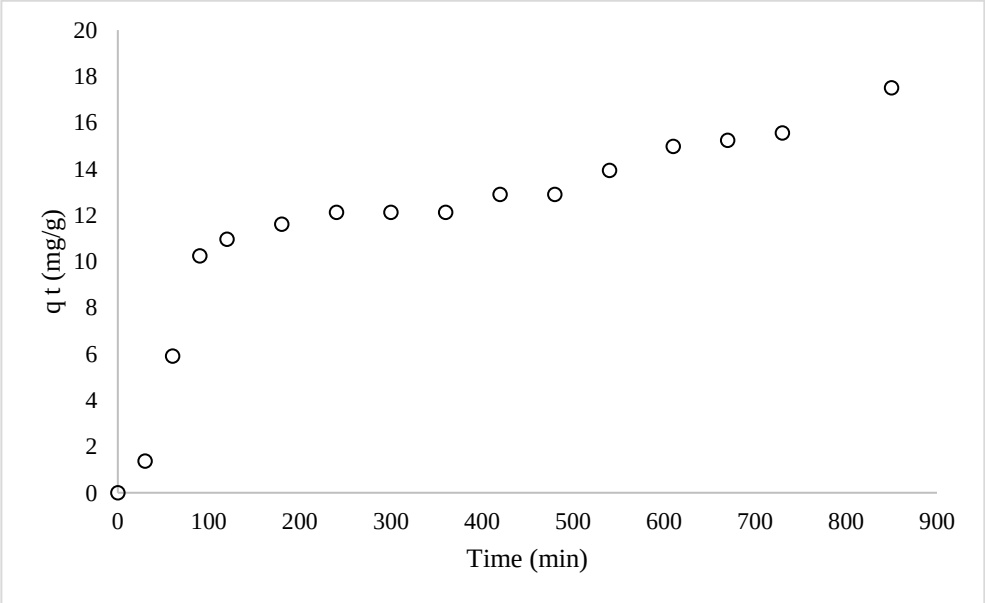


Figure III.A 31:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la préparation 5.

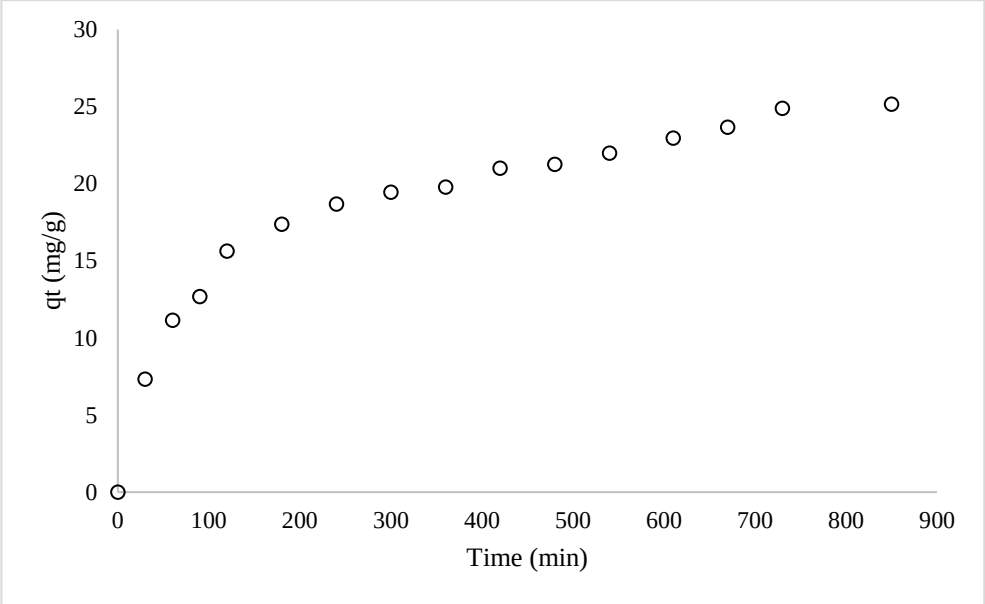


Figure III.A 32:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par La préparation 6.

Tableau III.A 10: Tableau récapitulatif de l'effet de la modification sur l'adsorption du BM par les six préparations (modifications)

Préparation	**C0 (mg/ml)**	**Ce (mg/ml)**	**q_e (mg/g)**	**R %**
1	0,003996	0,003259	5,70	18,44
2	0,00358	0,000829	22,30	76,84
3	0,004361	0,0033724	7,97	22,67
4	0,004571	0,003745	6,74	18,07
5	0,004312	0,002125	17,50	50,72
6	0,0033886	0,0002458	25,14	92,75

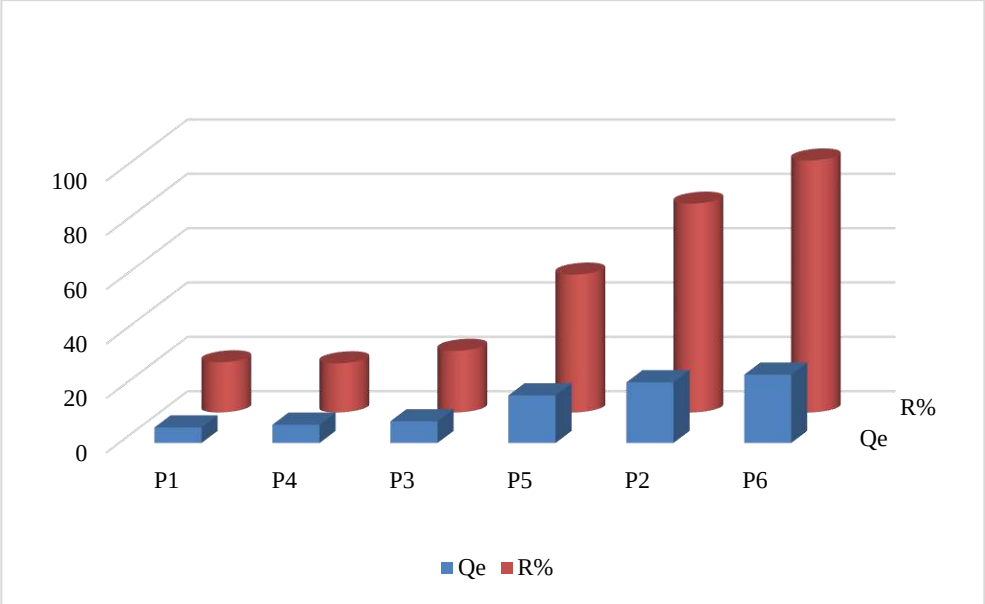


Figure III.A 33: Histogramme représentant le rendement et la quantité du bleu de méthylène adsorbée par les six préparations (modification).

Les résultats obtenus montrent que la 6^{émé} modification donne une meilleure adsorption du bleu de méthylène avec un rendement de 92,75 %.

III.A.3.4. Etude de l'effet de quelques paramètres opératoires

D'après les résultats obtenus dans l'étude précédente, nous avons sélectionné la 6^{éme} préparation pour étudier les effets de la concentration initiale et le potentiel hydrogène sur l'adsorption de BM.

a. L'effet de concentration initiale

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. Pour mettre en évidence l'influence de ce paramètre sur le taux d'adsorption, des échantillons de 50 mg du cupressus (6ème modification) sont mis en contact avec des solutions aqueuses de 400 ml de volume, à différentes concentrations de BM.

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures suivantes.

Condition opératoire

- Ph = 6.
- Vitesse = 200 r/min.
- Conductivité = 10us/s.

Tableau III.A 11: Tableau récapitulatif de l'effet de la concentration sur l'adsorption du BM par CMO de la 6 éme modification.

Godet	**C0 (mg/ml)**	**Ce**	**Qe**	**R%**
1	0,003745	0,0001405	28,836	96,2483311
2	0,0046684	0,0002377	35,4456	94,9083198
3	0,0057781	0,0003187	43,6752	94,4843461
4	0,006823	0,0004969	50,6088	92,7172798
5	0,0074386	0,0007075	53,8488	90,4888017
6	0,0085402	0,000748	62,3376	91,2414229
7	0,0116104	0,0037369	62,988	67,8142011

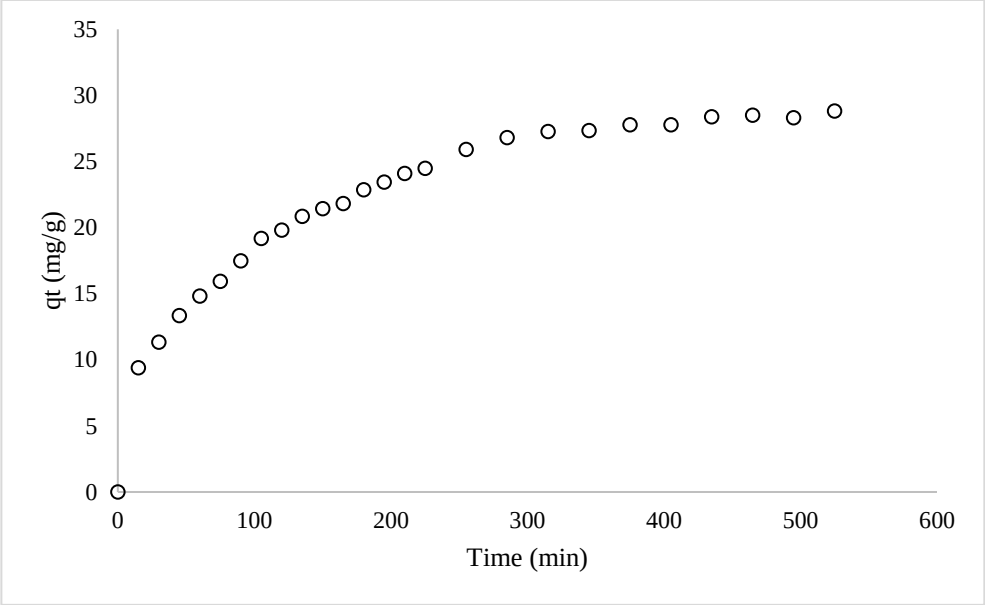


Figure III.A 34:La quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,003745 mg/ml.

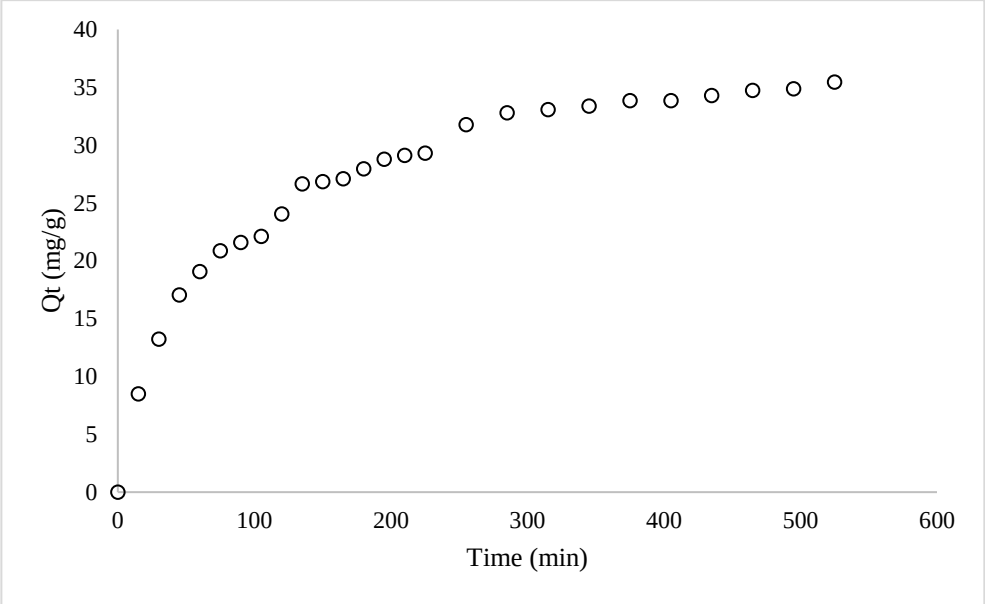


Figure III.A 35: La quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0046684 mg/ml.

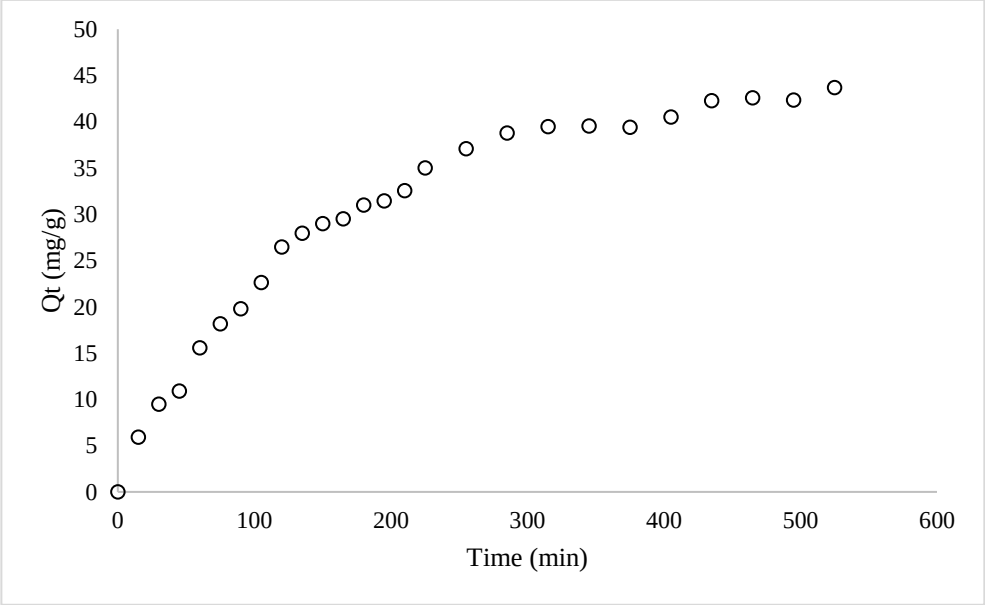


Figure III.A 36: La quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,00578 mg/ml.

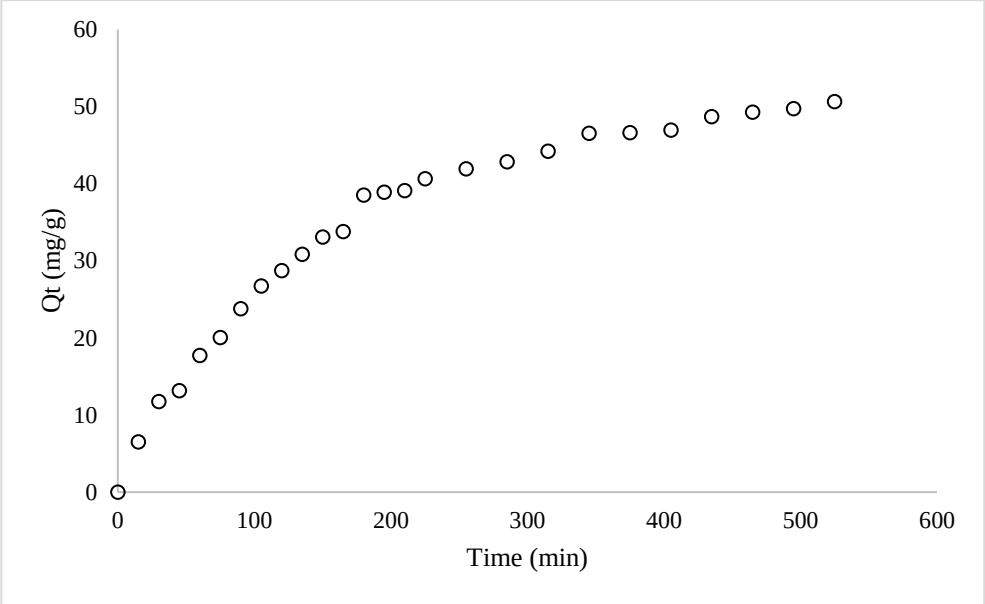


Figure III.A 37: La quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,006823 mg/ml.

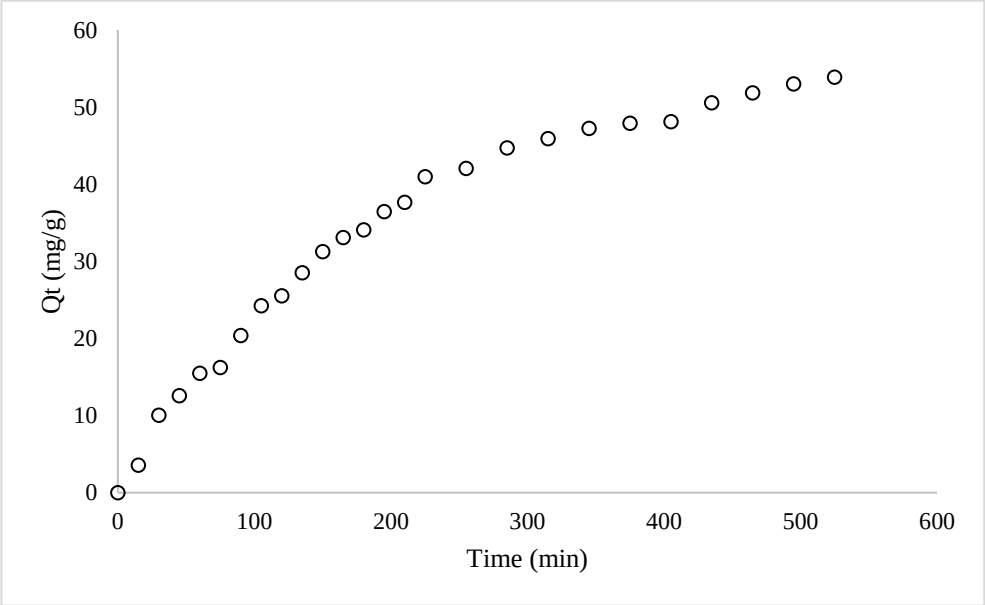


Figure III.A 38: Quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0074386 mg/ml.

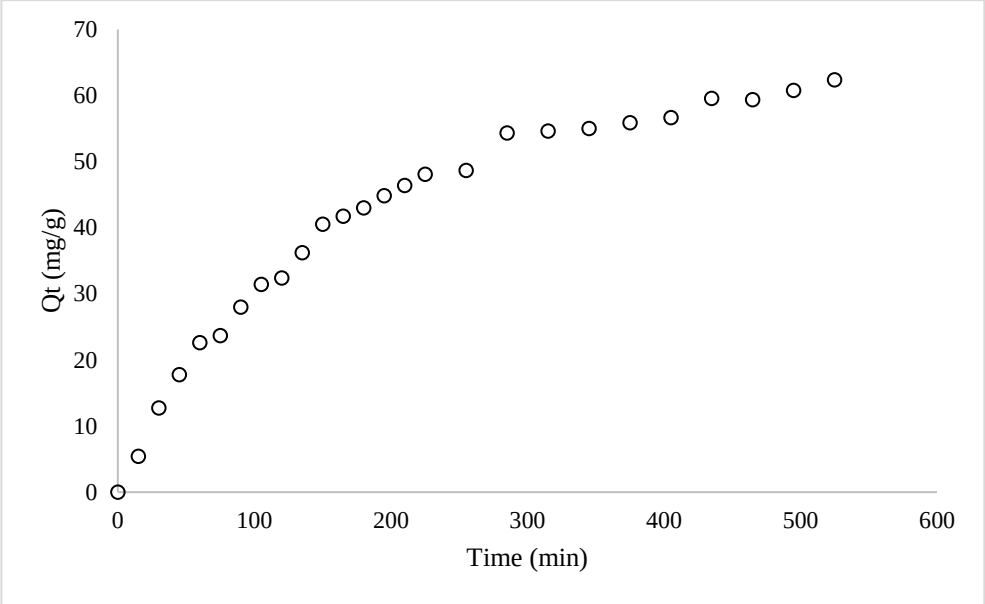


Figure III.A 39: La quantité adsorbée en fonction du temps a une concentration égale à 0,0085402 mg/ml.

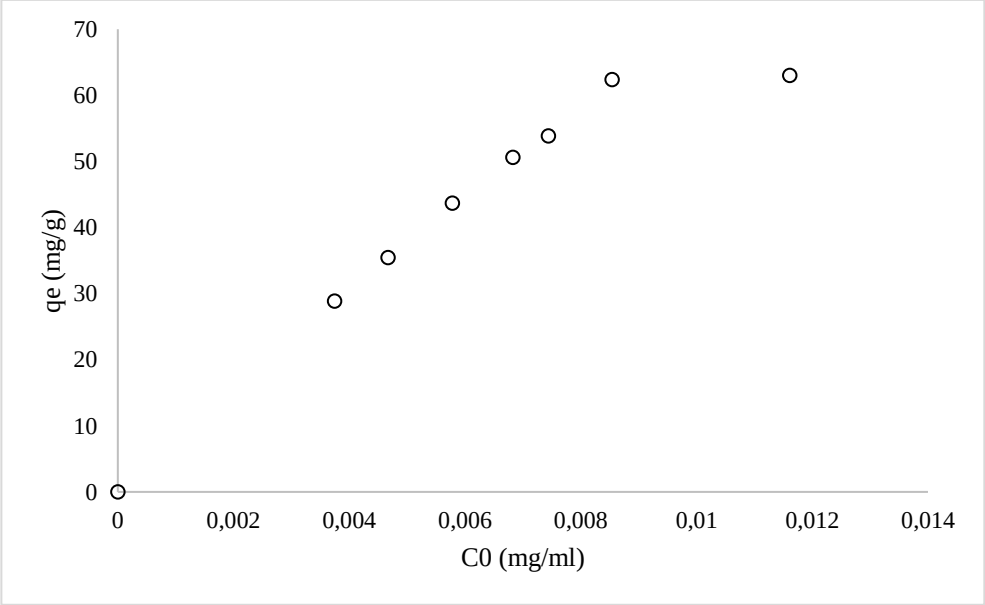


Figure III.A 40:Effet de la concentration initiale du BM sur l'adsorption.

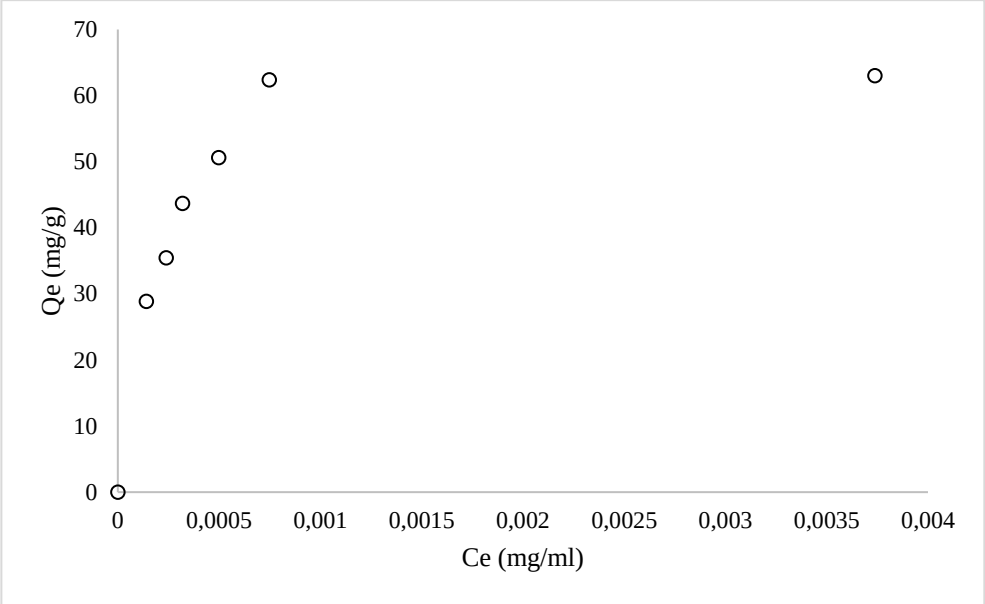


Figure III.A 41: Variation de la quantité d'adsorption de BM en fonction de la concentration à l'équilibre.

Selon les figures nous constatons que la quantité adsorbée du BM augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de ce dernier dans la solution, jusqu'à ce qu'elle atteigne 62,988 mg/g. Parallèlement le rendement d'adsorption diminue de 96,248 % d'élimination à une concentration égale à 0,003745 mg/ml, jusqu'à 67,814 % à une concentration égale à 0,0116104 mg/ml. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de colorant totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de bleu de méthylène adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible, et un palier qui indique le début de saturation des sites d'adsorption.

b. L'effet de pH initiale

Le pH de la solution de colorant joue un rôle important dans l'ensemble du processus d'adsorption et en particulier dans la capacité d'adsorption. Le pH optimal varie d'un échantillon à un autre en fonction de l'adsorbant utilisé. L'influence du pH de milieu sur la quantité adsorbée et le rendement d'adsorption de bleu de méthylène sur le cupressus séché par microonde et modifié par la 6 éme modification, pour des pH différents [2 ; 6 ; 9]. Est représentée dans les figures suivantes.

Conditions opératoires :

- Agitation : 200 tr/min.
- Une température 25°C.
- La quantité de charbon actif utilisée est 50 mg.
- Acide utilisé Hcl.
- Base utilisé KoH.
- Volume est 300 ml.
- Concentration e la solution mère 50 mg/100 ml.

Tableau III.A 12:Tableau récapitulatif de l'effet de pH sur l'adsorption du BM par CMO de la 6 éme modification.

	Co	Ce	Qe	R%	Ph final
PH = 2	0,011205	0,00867	20,2824	22,6263	2
PH = 9	0,010768	0,003065	61,6248	71,53895	6.99
PH = 6	0,01161	0,003737	62,988	67,8142	6.7

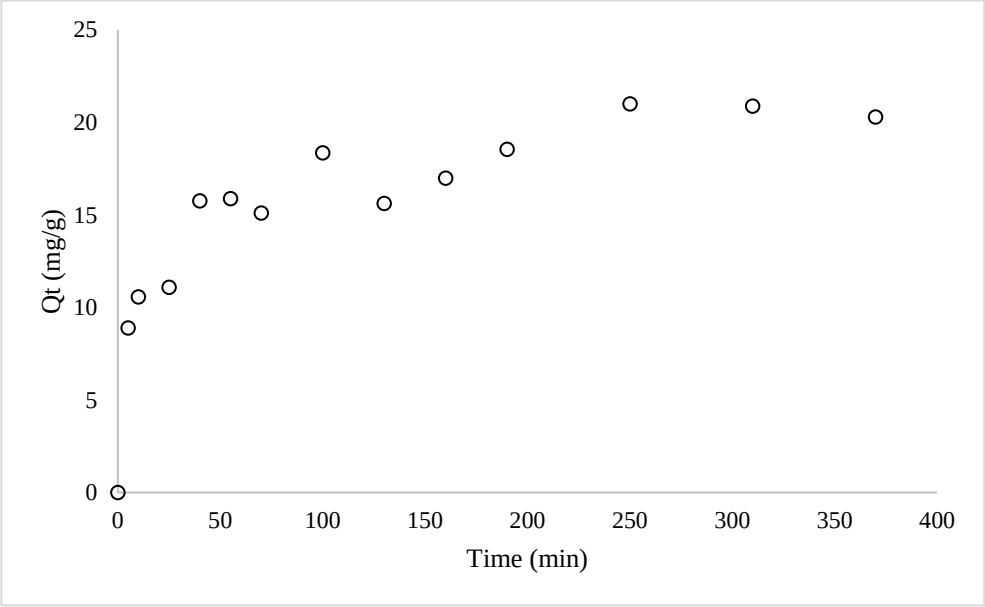


Figure III.A 42:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation Ph=2.

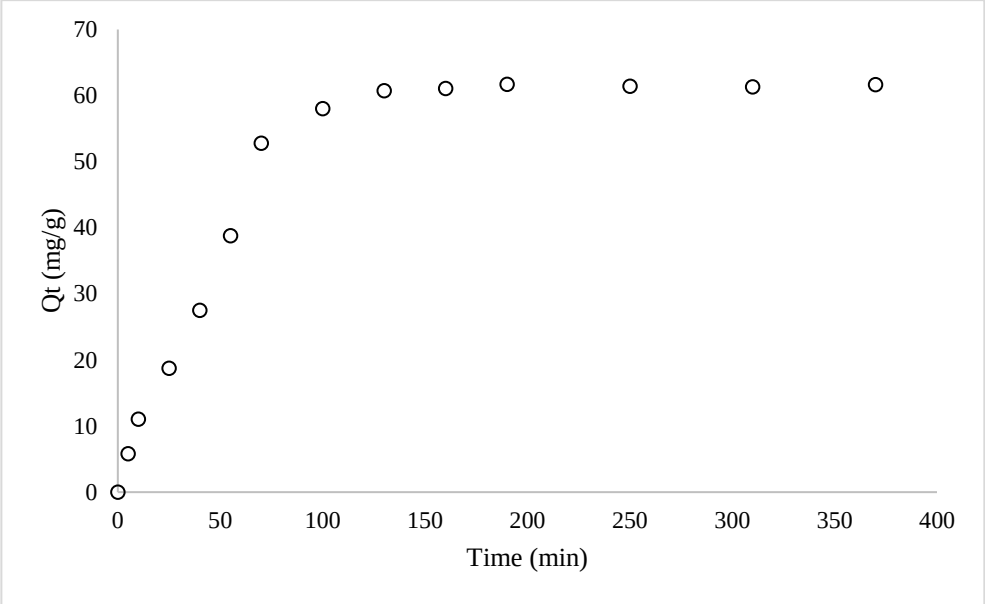


Figure III.A 43: Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation Ph=9.

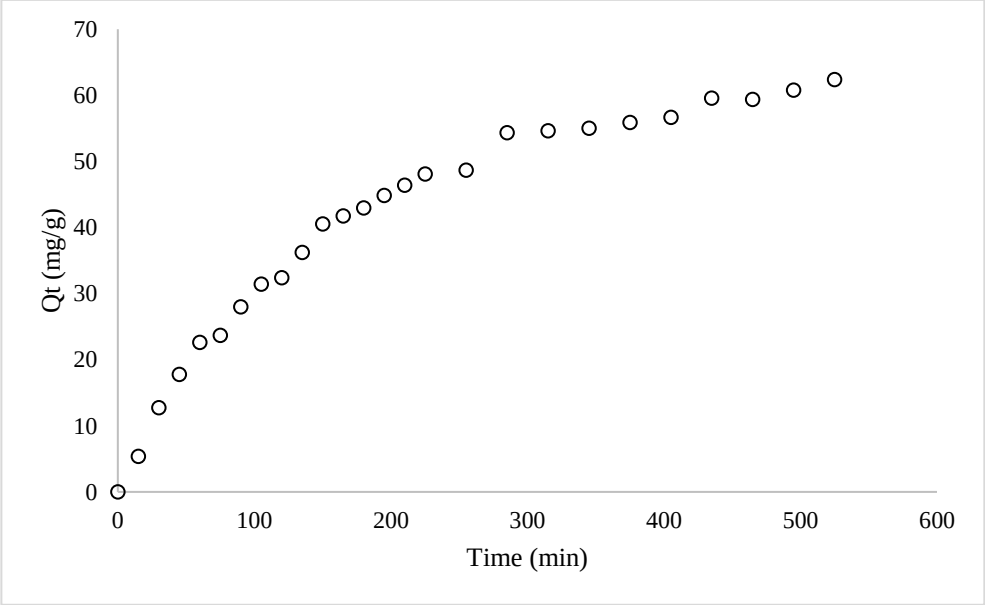


Figure III.A 44:Quantité de BM adsorbé en fonction du temps par la 6 éme préparation Ph=6.

On observe une quantité maximale d'adsorption d'environ 62,998 mg. g^{-1}avec un rendement de 62,8142 % dans un pH égale à 6 après un temps de contact adsorbant/adsorbat de 530 min. cette quantité d'adsorption est presque la même à pH égale à 9, où elle est égale à 61,6248 $mg.g^{-1}$ avec un rendement de 71.53895 % mais après 130 min de contact seulement, par contre la quantité adsorbée et le rendement diminuent lorsque le pH diminue, c'est le cas de pH égale à 2 où la quantité d'adsorption est égale à 20,2824 mg. g^{-1} et le rendement égal à 22.6263 %.

L'analyse de ces résultats montre d'une manière générale que lorsqu'on augmente le pH de la solution, la quantité de bleu de méthylène adsorbée par le bio-adsorbant augmente dans une courte durée. Cela peut être expliqué du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial, la surface de l'adsorbant serait entourée par les ions H+ ce qui diminue l'interaction des ions du bleu de méthylène (polluant cationique) avec les sites de l'adsorbant, par contre au pH élevé, la concentration en H+ diminue ce qui engendre une bonne interaction entre les ions du colorant et les sites de la surface. Donc le pH favorable pour l'élimination du bleu de méthylène par le cupressus est le pH = 9.

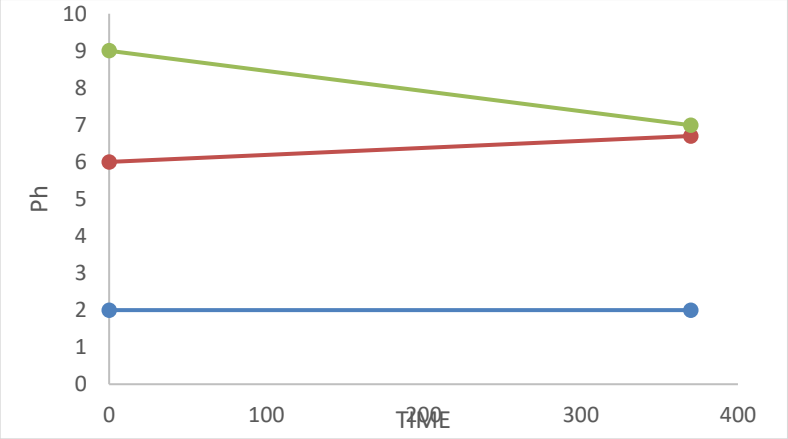


Figure III.A 45:Variation de pH en fonction du temps**.**

Remarque :

A la fin de l'adsorption le pH revient à sa valeur initiale.

III.A.3.5 synthèses bibliographiques

On est arrivé à une capacité d'adsorption maximale de 62.98 mg/g, et pour valoriser notre travaille on la comparer avec les résultats d'autres recherches sur l'adsorption du bleu de méthylène par des biomatériaux.

Tableau III.A 13: Synthèses bibliographiques.

Articles	*Conditions*	Resultants
Performance of algal activated carbon /Fe_3O_4 Magnetic composite for cationic dyes removal from aqueous solution Rauf Foroutan (2019)	*L'adsorption du bleu de méthylène par un charbon actif a base de la sargasse composer avec Fe_3O_4.* *T= 25°C*	*La capacité maximale d'adsorption est de 60.60 mg/g*
Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies Lotfi Mouni (2017)	*L' Adsorption du bleu de méthylène par les Kaolins (des argiles blanches)* *T = 25 °C*	*La Capacité d'adsorption maximale est égale à 52.76 mg/g*
Kinetic studies on the adsorption of methylene blue onto vegetal fiber activated carbons *Mme Chirifi Hakima et al (2013)*	*L'adsorption du bleu de méthylène par deux charbons actifs (luffa cilindrica traité par deux déffirentes methode d'activation physic-chimique) AC1 et AC2 T=30°C*	La capacité d'adsorption maximale de AC1 est égale à 33.74 mg/g La capacité d'adsorption maximale de AC2 est de 32.99 mg/g
Dye adsorption behavior of Luffa cylindrica *fibers* *Prof. Halis Demir (2007)*	*Adsorption du bleu de méthylène par les fibres de la luffa cylindrica en utilisant le mode en batch La cinétique d'adsorption a été realisée a une temperature de 25 °C*	*La Capacité d'adsorption maximale est égale à 49 mg/g*

III.A.3.6 Conclusion

Notre étude a eu pour objectif d'étudier la réactivité et l'efficacité des biomatériaux (luffa, cupressus et coquille d'amande) dans le processus d'adsorption des polluants.

Cette étude est réalisée en trois parties : préparation des bio-adsorbants, Etude de l'adsorption du méthyle parabène, suivi des différents paramètres influençant la fixation du colorant (bleu de méthylène) sur nos adsorbants, tel que : l'effet de modification, de concentration initiale et du pH initial.

Le traitement de nos bio-adsorbants a donnée des poudres de taille < 350 µm.

Les résultats sont obtenus sous une vitesse d'agitation de 200tr/min et à la température ambiante.

L’ensemble des résultats obtenus montre que :

Une meilleure capacité d’adsorption du Méthyle Parabène de 38,168 mg/g est obtenue en utilisant cupressus séché par micro – onde.

L’effet de modification a une influence positive sur la capacité d’adsorption du Bleu de Méthylène et que le taux d’élimination de la sixième modification en utilisant les agents activant H_2SO_4 et $Zncl_3$, atteint un max d’une valeur de 92,75%.

Pour une concentration de 0,003745 mg/ml nous constatons une importante amélioration de capacité d’adsorption de 62,988 mg/g avec un rendement de 96,248 %.

Le pH du milieu a une influence notable sur le taux d’élimination et la quantité adsorbée, tel que 0.05 g de l’adsorbant (cupressus séché par micro-onde de la sixième modification) est suffisant pour obtenir une capacité d’adsorption de 61,6248 mg/g en milieu basique (pH =9).

Donc en conclusion on peut dire que le cupressus séché par micro-onde en poudre est un bon adsorbant pour les polluants organiques. Cette adsorption est favorisée sous les conditions suivantes : une température ambiante, pH égale à 9, et une vitesse d’agitation 200 tr/min.

Contribution : B

Modélisation par SVM

III.B.1 L'adsorption de certains phénols substitués sur des fibres de charbon actif (FCA)[99].

III.B.1.1 Les phénols et le FCA

Le phénol et ses dérivés sont utilisés dans un certain nombre d'applications telles que les industries chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, du papier, du bois, du caoutchouc, des colorants et des pesticides. Les phénols sont classés comme polluants prioritaires en raison de leur toxicité pour les organismes, même à de faibles concentrations. Leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé publique ont été démontrés par des preuves de plus en plus nombreuses, telles que la mort de la vie aquatique, l'inhibition des activités normales de la communauté microbienne et la cancérogénicité pour les animaux. Compte tenu de la toxicité élevée, de la grande prévalence et de la mauvaise biodégradabilité des phénols, il est nécessaire de les éliminer des eaux usées avant de les rejeter dans les plans d'eau.

Les fibres de charbon actif (FCA) sont généralement microporeuses, avec une grande surface et une distribution poreuse étroite. La nature microporeuse confère aux FCA des avantages en adsorption, car l'énergie d'adsorption est augmentée dans les pores de petite taille. De plus, les FCA ont une grande surface externe et leurs micropores sont directement exposés à la surface, ce qui donne lieu à un taux d'adsorption rapide.

III.B.1.2 Expérimentale

III.B.1.2.1 Matérielles

Les FCA étaient à base de brai sous la forme de tissus déballés de Sainuoda Co., en Chine, d'un diamètre moyen de 4 μm (selon l'image SEM). Ils ont été lavés à l'eau distillée et séchés à 105 C pendant 24 h, stockés dans un dessiccateur avant l'utilisation. Les phénols étaient de qualité analytique, achetés à Shanghai (Chemical Reagent Co., en Chine).

III.B.1.2.2 Caractérisations des (FCA)

Les propriétés physiques de surface des FCA ont été caractérisées par un Micromeritics ASAP 2020, utilisant N_2 comme adsorbant à 77 K. La surface (S) a été calculée avec l'équation BET, le volume micropore (V) a été évalué en convertissant la quantité d'adsorption à P/P0 = 0,99 à un volume d'adsorbat liquide. Sur la base de l'hypothèse des pores fendus, la taille moyenne des pores (r) a été estimée par l'équation suivante :

$$r = \frac{2V}{S} \qquad \text{(III.1)}$$

La méthode Horvath-Kawazoe a été appliquée pour analyser la distribution de la taille des pores, qui devait convenir aux carbones poreux dont la largeur des micropores prédominants était inférieure à 1 nm. L'analyse des groupes fonctionnels d'oxygène de surface a été fondée sur la méthode de titrage acide-base. Pour chaque fois, on a mis des FCA de 0,5 g dans 20 ml de solution de Naoh ou de Hcl 0,01 mol/L pour déterminer les groupes acide et basique, respectivement. Le point de charge nulle (pH_{PZC}) a été déterminé par la méthode de titrage par accumulation proposée par Noh et Schwarz. Diverses quantités de FCA (0,05 à 0,5 g) ont été mises dans 10 ml de solutions de Nacl 0,1 mol/L (préparées avec de l'eau bouillante). Les bouteilles ont été scellées et secouées dans un agitateur thermostat pendant une nuit, les valeurs de pH d'équilibre des mélanges ont été mesurées et le pH limite a été pris comme $pH_{PZC.}$

III.B.1.2.3 Procédure d'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été réalisées à l'aide de fioles coniques bouchées. Les solutions mères ont été préparées en dissolvant les phénols dans l'eau déminéralisée. Pour chaque fois, on a mélangé 0,100 g de FCA et 100 ml de solution de phénol dans une fiole, qui a ensuite été secouée dans un agitateur à thermostat à 150 tr/min.

Dans les études d'isothermes d'adsorption, des solutions à différentes concentrations initiales ont été ajoutées, le pH n'a pas été ajusté et le temps d'équilibre a été fixé à 24 h, ce qui était suffisant selon les expériences préliminaires. Les échantillons ont été séparés par filtration et les concentrations de phénol ont été analysées par spectroscopie UV (UV-2550, Shimadzu) à 270, 274, 280, 284, 290, 318 et 353 nm pour le phénol, 2-CP, 4-CP, DCP, TCP, 4-NP et DNP, respectivement. Chaque expérience a été reproduite dans des conditions identiques. Les pertes (généralement assez faible) ont été prise en compte. La capacité d'adsorption à l'équilibre, qe (mmol/g), a été calculée par l'équation suivante :

$$qe = V.\frac{C_0 - C_e}{m} \qquad \text{(III.2)}$$

Où C_0 et Ce sont respectivement les concentrations initiales et d'équilibre des phénols (mmol/L) dans la solution ; V est le volume de la solution (L) et m est la masse de l'adsorbant (g).

Le pH de la solution a été ajusté par l'ajout de Hcl ou de Naoh après le mélange de phénols avec des FCA, qui ont montré peu de changements au cours du processus d'adsorption. Des expériences ont été menées à 25 °C, les échantillons ont été séparés après 24 h. La

concentration initiale pour le phénol, le 2-CP et le 4-CP était de 1,5 mmol/L, pour le DCP était de 1,85 mmol/L, pour le TCP, le 4-NP et le DNP était de 2,0 mmol/L.

Les cinétiques ont été effectuées à la suite d'une procédure similaire à 25 °C, Le pH de la solution n'a pas été ajusté, la concentration initiale a été fixée à 1,5 mmol/L pour chaque phénol, et les échantillons ont été séparés à des intervalles de temps prédéterminés. L'adsorption à un moment t, qt (mmol/g), a été calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$qt = V. \frac{C_0 - C_t}{m} \quad \text{(III.3)}$$

Où C_t est la concentration de l'adsorbat (mmol/L) dans la solution au temps t.

III.B.1.3 Résultats et discussions

III.B.1.3.1 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption des phénols sur les FCA ont été étudiés à 25, 40 et 55 °C, et les résultats sont présentés aux Figure III.B 1: (a) phénol, (b) 2-CP, (c) 4-CP, (d) DCP, (e) TCP, (f) 4- NP, (g) DNP et (h) phénols à 25 °C. Comme on peut le voir, l'adsorption diminue avec l'élévation de la température, ce qui indique que ces adsorptions sont exothermiques. Par rapport au phénol, les phénols substitués présentent une adsorption plus intense à faible concentration et des capacités d'adsorption plus élevées, qui suivent l'ordre de TCP >DNP DCP > 4-NP > 4-CP > 2-CP > phénol. Le phénol a une taille moléculaire plus petite que les phénols substitués, ce résultat implique que juste une petite partie des micropores est remplie dans l'adsorption de phénol, et le phénomène de remplissage des micropores est plus évident pour les phénols substitués que pour le phénol.

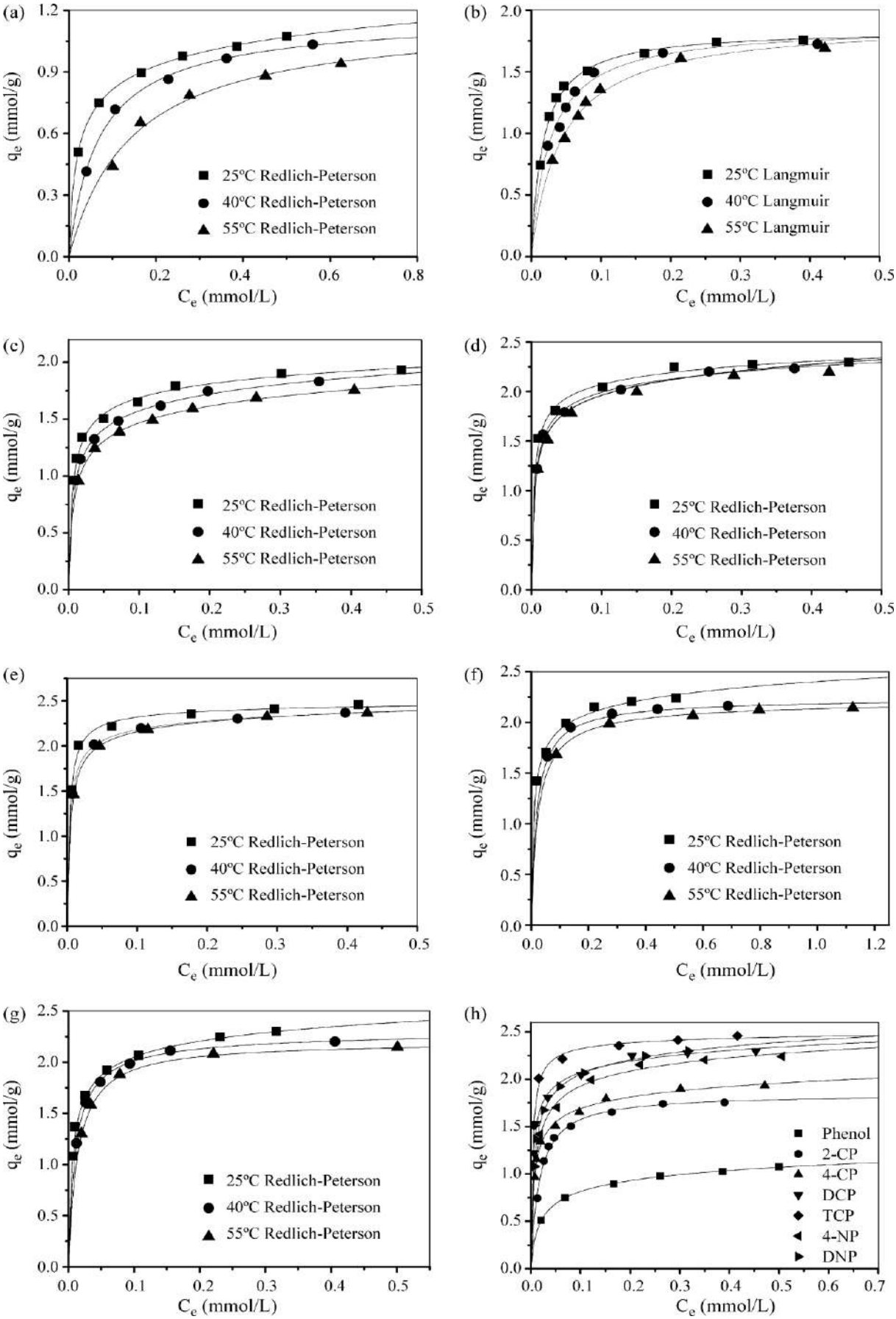


Figure III.B 1 : Les isothermes d'adsorption des phénols

Trois modèles qui sont largement utilisés, Langmuir, Freundlich et Redlich–Peterson, ont été utilisés pour l'ajustement des données expérimentales.

-Le modèle de Langmuir est basé sur l'hypothèse d'une surface adsorbante homogène avec des sites d'adsorption identiques, qui peut s'écrire comme suit :

$$qe = \frac{q_m K_L c_e}{1+K_L c_e} \quad \text{(III.4)}$$

Où q_m est la capacité d'adsorption maximale, K_L est une constante liée à l'énergie libre de l'adsorption. Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation (ou paramètre d'équilibre), R_L, qui est définie par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad \text{(III.5)}$$

-Le modèle de Freundlich est une équation empirique supposant des énergies adsorptives hétérogènes sur la surface adsorbante, qui peuvent être écrites comme :

$$qe = K_F Ce^{1/n} \quad \text{(III.6)}$$

Où K_F et n sont des constantes de Freundlich liées respectivement à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption.

-Le modèle de Redlich–Peterson est utilisé comme compromis entre les modèles de Langmuir et de Freundlich, qui peut être écrit comme suit :

$$qe = \frac{K_{RP} C_e}{1+\alpha {C_e}^{\beta}} \quad \text{(III.7)}$$

Où K_{RP} et β sont les constantes de l'équation Redlich-Peterson ou β est l'exposant qui se situe entre 0 et 1.

De ces modèles, l'équation de Redlich-Peterson donne le meilleur ajustement dans la plupart des cas, sauf où les valeurs sont supérieures à 1. L'équation Redlich-Peterson intègre les avantages des équations Langmuir et Freundlich, qui peuvent être appliquées dans un système homogène ou hétérogène. Dans cette étude, les valeurs sont proches de l'unité, ce qui signifie que les isothermes se conforment mieux au modèle de Langmuir qu'au modèle de Freundlich. L'équation de Langmuir est raisonnablement applicable dans tous les cas où les coefficients de corrélation (R^2) se situent entre 0,94 et 0,99. Avec l'augmentation de la température, la valeur q_m montre une certaine augmentation pour le phénol et le 2-CP et une certaine diminution pour d'autres phénols, peut-être due à l'adsorption compétitive des molécules d'eau. L'adsorption des molécules d'eau diminue avec l'élévation de la température qui

pourrait être plus importante pour le phénol et le 2-CP. Les valeurs de R_L dans cette étude sont de l'ordre de 0,004 à 0,127, ce qui indique une adsorption favorable de ces phénols sur les FCA. Pour chaque phénol, la valeur R_L augmente avec l'élévation de la température, ce qui suggère une affinité réduite entre le phénol et les FCA. L'équation de Freundlich est utilisable pour certains cas, mais pas pour d'autres, qui n'est en général pas aussi bonne que L'équation de Langmuir ou de Redlich-Peterson.

Ce phénomène est probablement dérivé de son hypothèse de surface adsorbante hétérogène, alors que la surface des FCA est relativement uniforme. La valeur K_F montre une tendance à la baisse avec l'élévation de la température, et les valeurs n se situent principalement dans la plage de 1 à 10, ce qui indique une adsorption favorable de ces phénols.

III.B.1.3.2 Effet de PH

Généralement le pH de la solution influence l'adsorption dans une large mesure, car il affecte les propriétés de l'adsorbant et de l'adsorbat.

La charge superficielle du charbon dépend du pH de la solution et de son pH_{PZC} ; la surface carbonée est chargée positivement à $pH < pH_{PZC}$ et chargée négativement à $pH > pH_{PZC}$. L'adsorbat est principalement sous forme protonée à pH < pKa et sous forme déprotonée à pH > pKa. L'adsorption des phénols dans l'intervalle de pH de 1 à 11 ont été déterminés et illustrés à la Figure III.B 2 L'adsorption est stable à pH < pKa pour chaque phénol, sauf pour une légère diminution à pH 1, en raison de l'adsorption de protons sur les sites de base, ce qui entraîne une diminution des interactions entre ces sites et les phénols. Le phénol, le 2-CP, le 4- CP, le DCP et le 4-NP ont des valeurs de pKa supérieures au pH_{PZC} des FCA (6.9), à pH > pKa, les phénols sont dissociés et la surface de FCA est chargée négativement. Il existe une force de répulsion électrostatique entre les phénols et la surface des FCA, dont l'ampleur dépend du degré de dissociation des phénols et de la quantité de charge de la surface des FCA. Avec l'augmentation du pH, les phénols sont dissociés à un degré plus élevé et la surface des FCA est chargée plus négativement, ce qui augmente la force de répulsion électrostatique entre eux. La force de répulsion électrostatique apparaît également entre les anions phénoliques adsorbés, de sorte que ces anions se repoussent mutuellement dans les pores. Cet effet serait plus important dans les pores de faible taille, où les anions sont proches les uns des autres. De plus, la dissociation des phénols entraîne une diminution de l'hydrophobicité, ce qui réduit l'affinité entre les phénols et la surface des FCA.

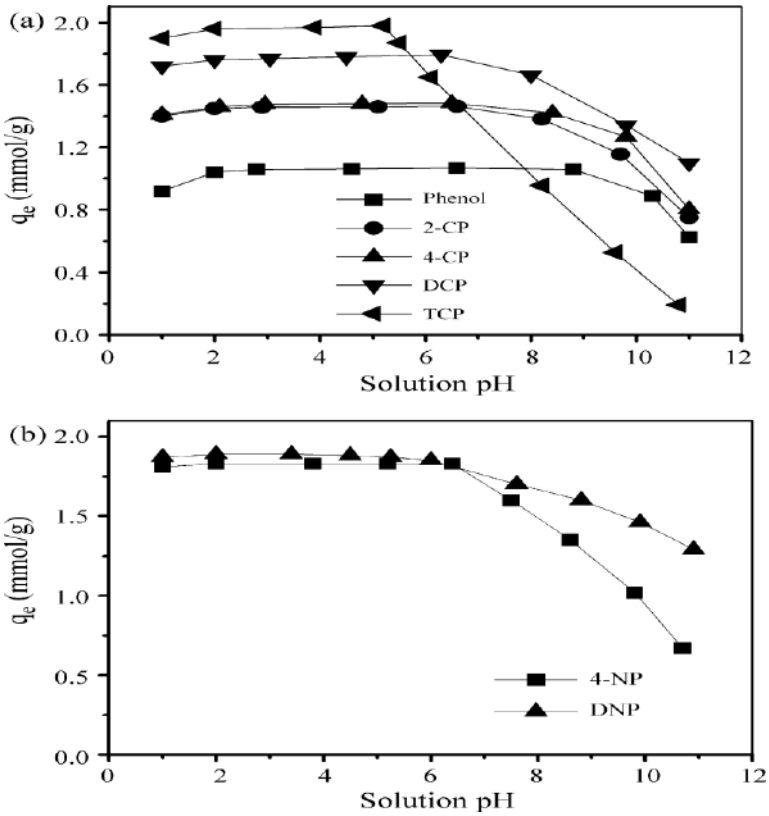


Figure III.B 2 : Effets du pH de la solution sur l'adsorption des phénols : 25°C, concentrations initiales : 1,5 mmol/L pour le phénol, 2-CP et 4-CP, 1,85 mmol/L pour le DCP, 2 mmol/L pour le TCP, 4-NP et le DNP.

III.B.1.3.3 Mécanisme d'adsorption

Trois mécanismes importants ont été proposés pour interpréter les comportements d'adsorption des phénols sur le carbone activé dans des études antérieures : le complexe donneur-accepteur d'électrons, les interactions π-π de dispersion, l'effet de solvant.

-Le mécanisme complexe donneur-accepteur d'électrons suppose que les cycles aromatiques de l'adsorbat agissent en tant qu'accepteurs d'électrons et que les sites de base sur la surface carbonée agissent en tant que donneurs. Certaines études ont présenté des résultats contradictoires à ce mécanisme, dans lequel les capacités d'adsorption des phénols ne pouvaient pas être expliquées par les quantités de sites de base. Dans cette étude, selon l'analyse thermodynamique, la nature d'adsorption est principalement physique, ce qui augmente avec l'augmentation du degré de substitution, ce qui indique que l'adsorption plus favorable des phénols substitués ne pouvait pas être attribuée à ce mécanisme.

-Le interactions π-π de dispersion dérivent des interactions entre les électrons des cycles aromatiques des phénols et ceux des couches de graphène, qui peuvent comprendre le transfert de charge, la force dispersive et les composants électrostatiques polaires. L'introduction de groupes substituants modifierait les interactions entre les phénols et le

carbone activé. Il est proposé que les groupes de retrait d'électrons améliorent les interactions en réduisant la densité des électrons, diminuant les interactions électrostatiques repoussantes entre les cycles aromatiques. Comme le nitro et le chloro sont des groupes qui retirent des électrons, les interactions sont améliorées par l'augmentation du nombre de ces groupes. Le groupe nitro a une capacité de retrait des électrons plus forte que le groupe chloro, d'où les interactions π-π sont plus fortes pour les nitrophénols que pour les chlorophénols. On considère que ce mécanisme joue un rôle important dans cette étude.

- Les effets des solvants et la taille moléculaire devraient également être pris en considération dans les études d'adsorption.

En général, le mécanisme d'adsorption est complexe et on peut également impliquer d'autres facteurs tels que la force dispersive, la force d'induction et les interactions d'échange d'ions.

III.B.1.3.4 Les études cinétiques

III.B.1.3.4.1 Le raccord cinétique

Les courbes cinétiques d'adsorption des phénols sont illustrées à la Figure III.B 3 (l'équilibre d'adsorption n'a pas été atteint pour le 4-NP et le DNP dans cette plage de temps). Comme on peut le voir, une grande quantité de phénols pourrait être adsorbée en peu de temps, ce qui est un avantage des FCA par rapport au charbon actif granulaire (CAG). En raison de la structure poreuse ouverte des FCA, la résistance à la diffusion est réduite dans une large mesure, ce qui est généralement l'étape de contrôle de la vitesse dans le cas de CAG. Dans cette étude, la forme non étuvée des FCA contribue également à la cinétique d'adsorption rapide, ce qui contribue à la réduction de la résistance externe au transfert de masse. La cinétique est équipée des modèles pseudo-premier ordre et pseudo second ordre, qui sont largement utilisés dans les études cinétiques. Le modèle du pseudo-premier ordre peut être exprimé comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \qquad \text{(III.8)}$$

Où k_1 est la constante de taux de premier ordre. Les valeurs de $\ln(q_e-q_t)$ sont calculées à partir des données expérimentales et comparées à t, k_1 est calculé à partir de la pente du tracé.

-Le modèle du pseudo-deuxième ordre peut être exprimé comme suit :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2\, {q_e}^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(III.9)}$$

Où k_2 est la constante de taux du deuxième ordre. La valeur t/q_t est tracées par rapport à t, qe et k_2 sont calculées à partir de la pente et de l'interception du tracé.

Les constantes des deux modèles sont répertoriées dans le Tableau III.B 1. Le modèle pseudo-premier ordre donne un mauvais ajustement avec des valeurs R^2 faibles et des variances notables entre les prises expérimentales et théoriques. Le modèle pseudo-deuxième ordre correspond assez bien aux données expérimentales pour tous les phénols, les valeurs R^2 sont proches de l'unité et les prises expérimentales et théoriques sont accord.

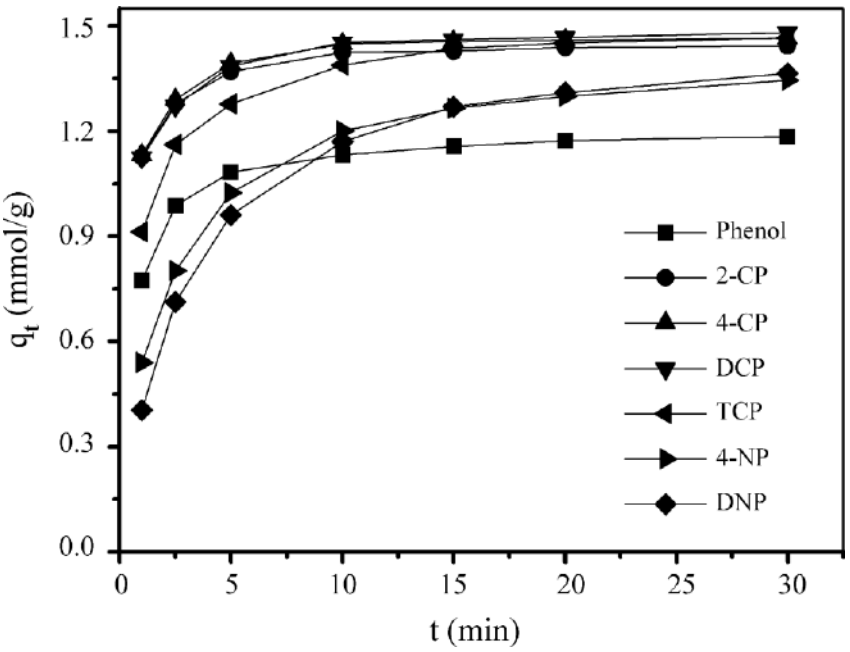


Figure III.B 3: Cinétique d'adsorption des phénols sur les PCA : 25 °C, concentration initiale de 1,5 mmol/L.

Tableau III.B 2:Les Constantes de pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption des phénols sur les FCA à 25 °C.

Phenols	q_{exp}[a]	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
		q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	k_2q_e	R^2
Phenol	1.182	1.140	1.031	0.910	1.202	1.502	1.805	0.999
2-CP	1.475	1.430	1.451	0.795	1.487	1.981	2.946	0.983
4-CP	1.478	1.436	1.456	0.819	1.492	2.014	3.005	0.988
DCP	1.487	1.428	1.441	0.797	1.486	1.970	2.927	0.981
TCP	1.492	1.407	0.987	0.653	1.498	1.037	1.553	0.901
4-NP	1.490	1.274	0.414	0.952	1.415	0.400	0.566	0.997
DNP	1.489	1.301	0.298	0.978	1.491	0.247	0.368	0.998

III.B.2 Modélisation par SVM

III.B.2.1 Conception de la topologie de SVM

La méthodologie choisie peut être schématisée conformément à l'organigramme de la Figure III.B 4 et qui comporte les étapes suivantes :

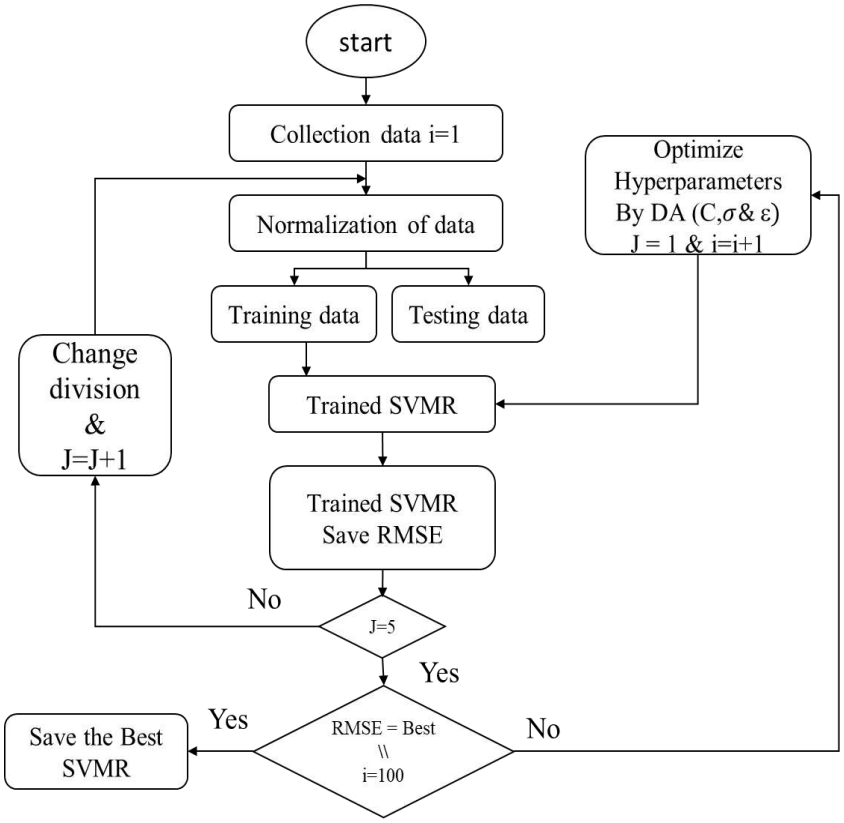


Figure III.B 4 : Méthodologie de modélisation par SVM.

III.B.2.2. Analyse de base de données expérimentale

La base de données expérimentale doit être analysée statistiquement. Le tableau suivant résume les valeurs de certains paramètres statistiques, déviation standard, Variance et KURTOSIS.

Tableau III.B 3 : Paramètres statistiques des paramètres d'entrée et de sortie

	Paramètres	Unité	Min	Max	STD	KURTOSIS
Paramètres entrée	MM	g/mol	94,11	197,45	31,84	-0,94
	d	g/cm^3	1,07	1,68	0,20	-1,00
	Point d'ébullition	°C	113,00	279,00	47,66	-0,35
	T	°C	25,00	55,00	12,36	-1,52
	Ce	mmol/L	0,01	1,12	0,19	3,89
Paramètres de Sortie	qe (exp)	mmol/g	0,42	2,68	0,54	-0,78

Ces figures montrent que les variables ne sont pas corrélées linéairement les unes avec les autres, d'où alors ces variables ne sont pas dépendantes les unes aux autres.

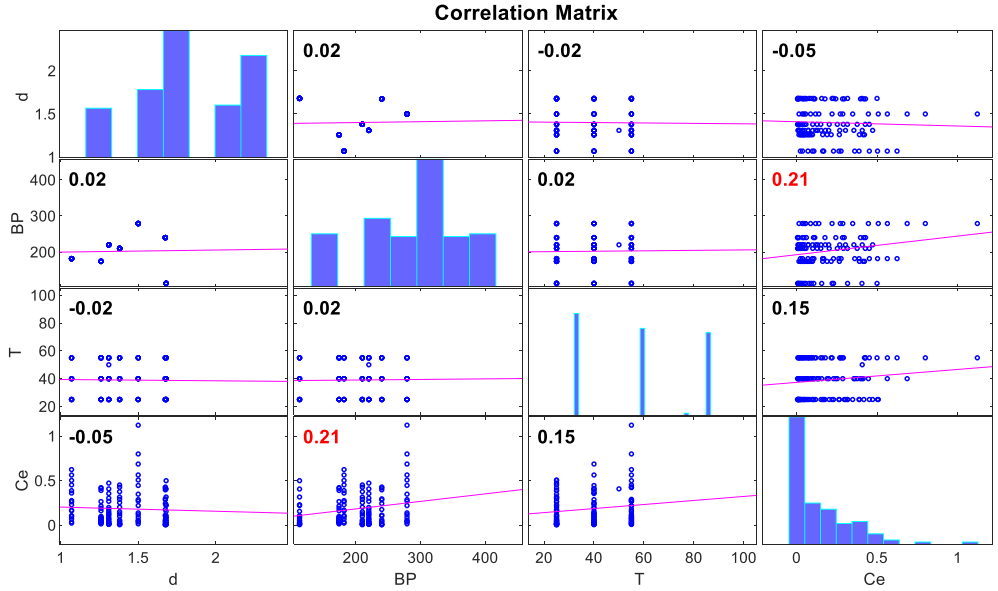


Figure III.B 5: Distribution des interactions binaires des facteurs.

III.B.2.3 Normalisation de la base de données

La normalisation est une étape importante dans le processus de l'élaboration des données. Elle devient dans la plupart des cas une exigence.

Les valeurs numériques dans la matrice discutée précédemment ont été normalisées afin d'améliorer l'optimisation.

La fonction de normalisation est exprimée par l'équation suivante

$$X_n = X^{0,09} \qquad \text{(III.10)}$$

III.B.2.4 Mise en forme des données

Dans cette étape les données sont subdivisées en deux ensembles :

-Un ensemble pour l'apprentissage (75 % de la base).

-Un ensemble pour la phase de validation (25 % de la base).

III.B.2.5 Optimisation de SVMR

Dans cette partie nous avons optimisé le SVMR par la méthode de libellule (dragonfly). Dans ce programme hybride appelé (DA-SVM), nous avons fixé les itérations à 30 et le nombre d'agents à 10 pour la recherche des paramètres.

Le programme contrôle les paramètres d'hyper plan (C, ε , n & σ) dans certains domaines voire C ∈ [1e-3,1e3], σ∈[1e-3,1e3], ε ∈[0,1], Ordre de polynôme « n » [2,5] et des fonctions de noyau 'Gaussien', 'linéaire', et 'polynomial'.

III.B.2.6. Interprétation des résultats de modélisation par SVM

Pour évaluer la capacité prédictive de model DA-SVM, celui-ci doit être testé pour des données qui ont été exclues de la base d'apprentissage. Par conséquent le vecteur de régression linéaire des sorties calculées par le modèle SVMr optimal et les sorties cibles (expérimentales) avec le tracé de cette régression ont été utilisés comme critère d'évaluation (racine de l'erreur quadratique moyenne (RMSE) et coefficient de détermination (R^2)) de la capacité prédictive du model. Ceux-ci sont obtenus facilement à l'aide de la fonction ***postreg*** de MATLAB® R2018a.

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(qe_i^{exp} - qe_i^{cal}\right)^2}{n}}$$

$$R^2 = 1 - \frac{SS_{res}}{SS_{tot}} = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{n}\left(qe_i^{exp} - qe_i^{cal}\right)^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(qe_i^{exp} - qe_{moy}\right)^2}$$

Avec

qe_i^{exp} : quantité adsorbée expérimentale à l'équilibre

qe_i^{cal} : quantité adsorbée calculé à l'équilibre

qe_{moy} : quantité adsorbée moyenne à l'équilibre

n : nombre des points

III.B.2.6.A) Résultats avec noyau Polynomial

La Figure III.B 5 montre la courbe de régression linéaire de la capacité d'adsorption qe calculée par le DA-SVM optimisé avec la capacité d'adsorption expérimentale pour les deux phases : d'apprentissage et de validation, en utilisant la fonction de noyau Polynomiale avec un vecteur de régression [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)] = [0.95, 0.015, 0.974], et le Tableau III.B 4 récapitule les paramètres du modèle.

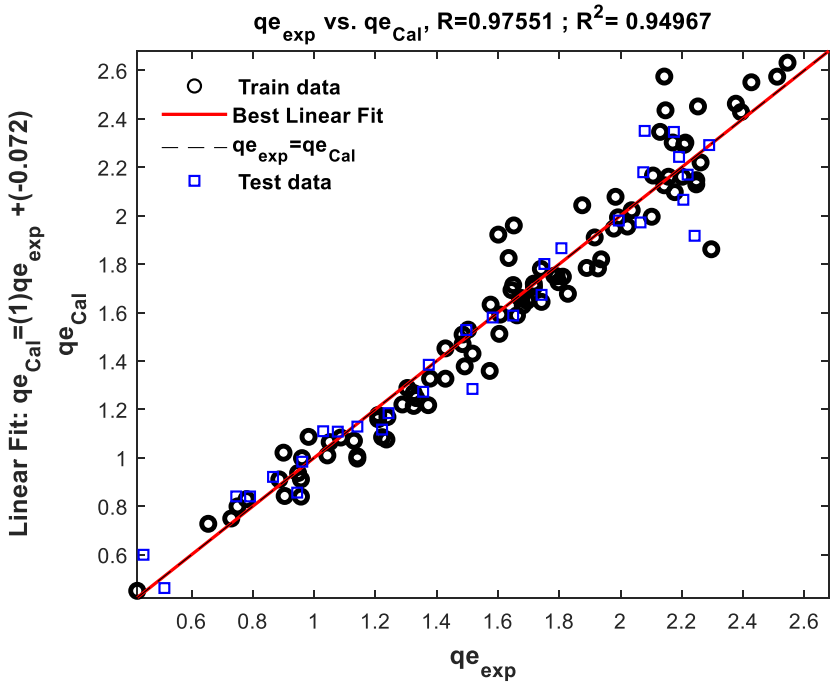


Figure III.B 6: Régression linéaire entre la qe expérimentale et qe calculée par le model SVM utilisant la fonction de noyau polynomiale

Tableau III.B 5 : Les paramètres du modèle

C	*Ordre de polynôme*	*Epsilon*	*Fonction*	*Quantité de vecteurs de support*	*RMSE apprentissage*	*RMSE test*	*RMSE ALL*
85	*2*	*0.0015*	*Polynomial*	*97*	*0.1321*	*0.1162*	*0.1283*

III.B.2.6.B) Résultats avec Gaussien RBF

La Figure III.B 6 montre la courbe de régression linéaire de la capacité d'adsorption qe calculée par le DA-SVM optimisé avec la capacité d'adsorption expérimentale pour les deux phases (apprentissage et validation) en utilisant la fonction de noyau Gaussien avec un vecteur de régression [α (pente), β (ordonnée à l'origine), R (coefficient de corrélation)] = [1.00, 0.0017, 0.998], et le Tableau III.B 6 résume les paramètres du modèle.

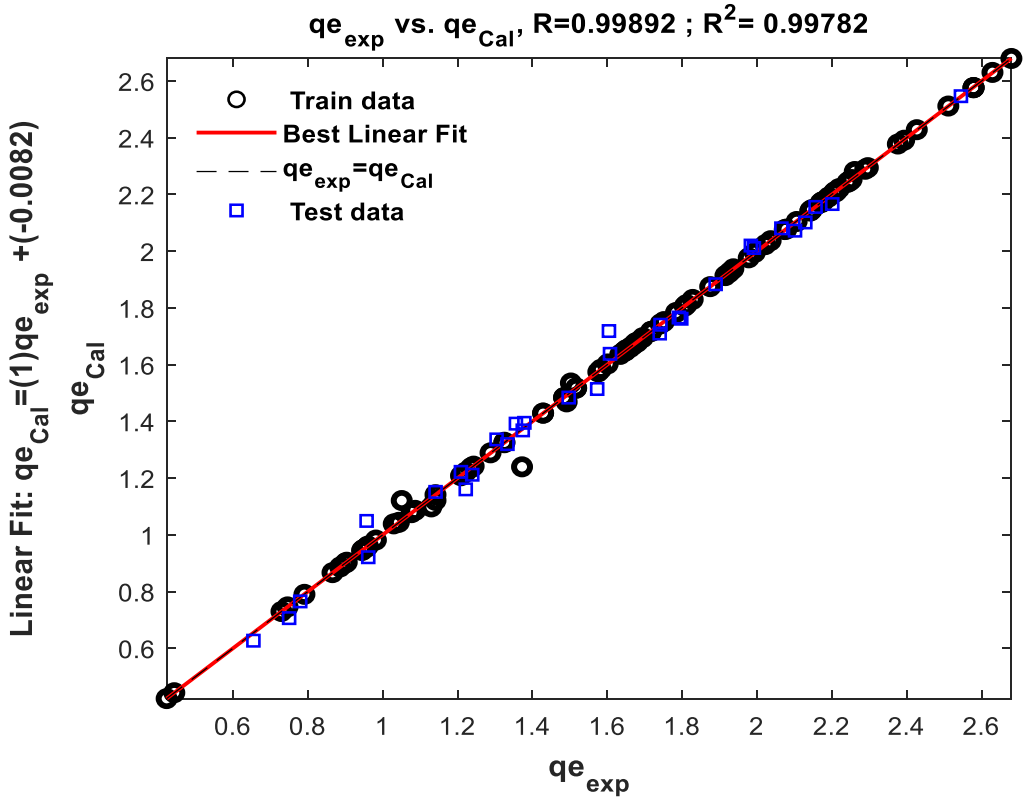


Figure III.B 7: Régression linéaire entre la qe expérimentale et la qe calculée par le SVM avec fonction de noyau Gaussien.

Tableau III.B 7 : Les paramètres du modèle SVM avec fonction de noyau Gaussian

C	*Sigma* σ	*Epsilon* ε	*Fonction*	*Quantité de vecteurs de support*	*RMSE Apprentissage*	*RMSE Tests*	*RMSE ALL*
44	*1.75*	4.15×10^{-04}	*Gaussian*	*92*	*0.0164*	*0.0413*	*0.0250*

III.B.2.7 Représentation graphique du meilleur modèle

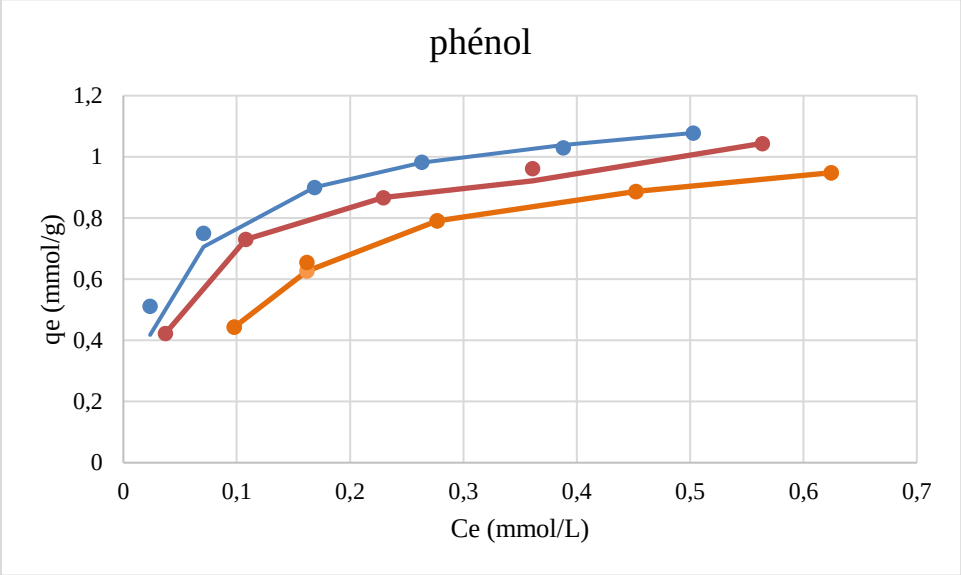


Figure III.B 8 : Isotherme d'adsorption de phénol sur FCA

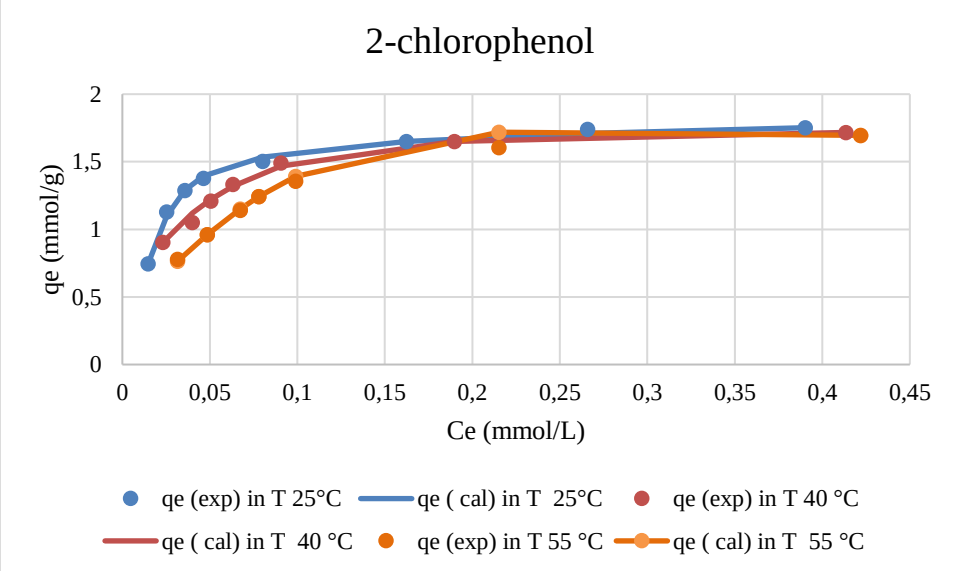


Figure III.B 9 : Isotherme d'adsorption de 2-chlorophenol sur FCA

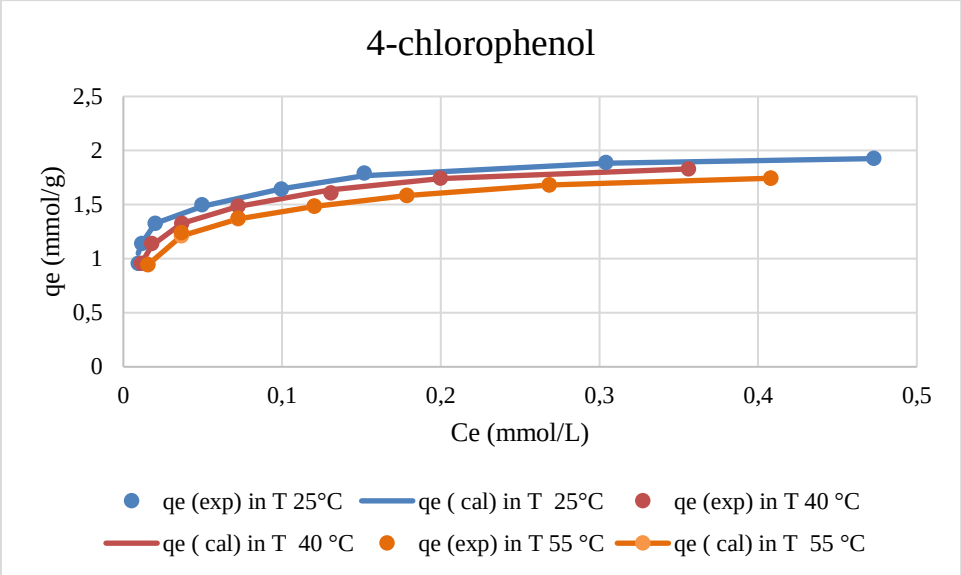


Figure III.B 10 : Isotherme d'adsorption de 4-chlorophenol sur FCA

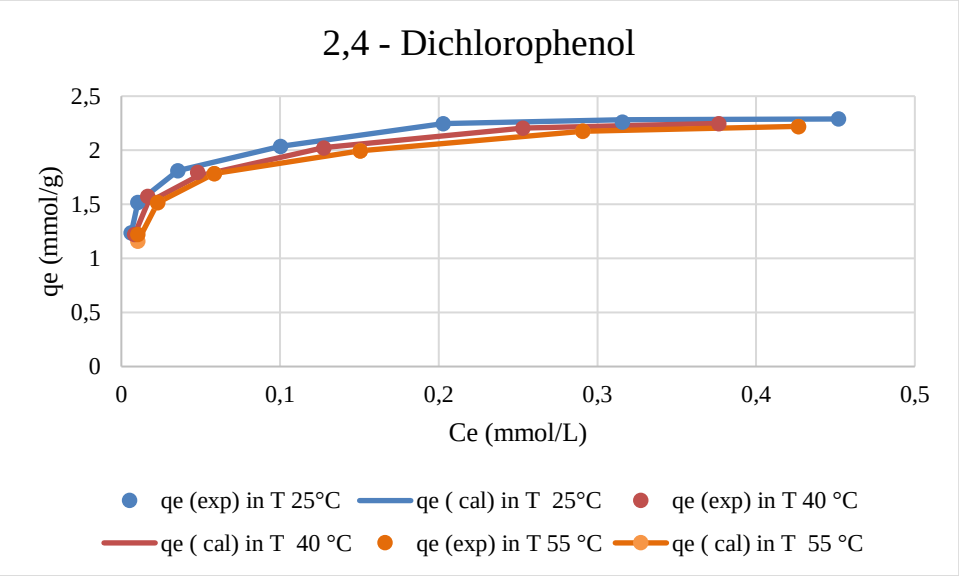


Figure III.B 7: Isotherme d'adsorption de 2,4 – Dichlorophenol sur FCA

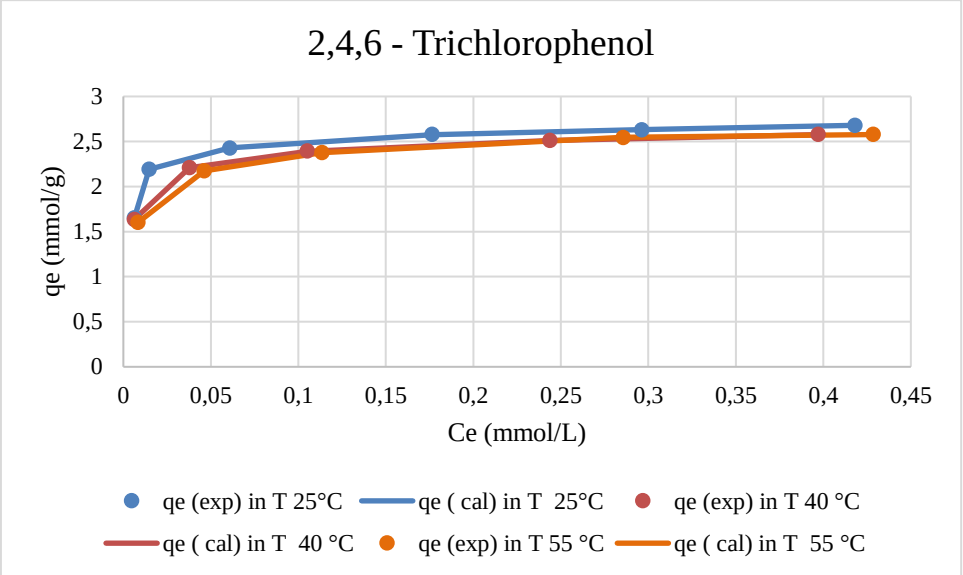


Figure III.B 8: Isotherme d'adsorption de 2,4,6 – Trichlorophenol sur FCA

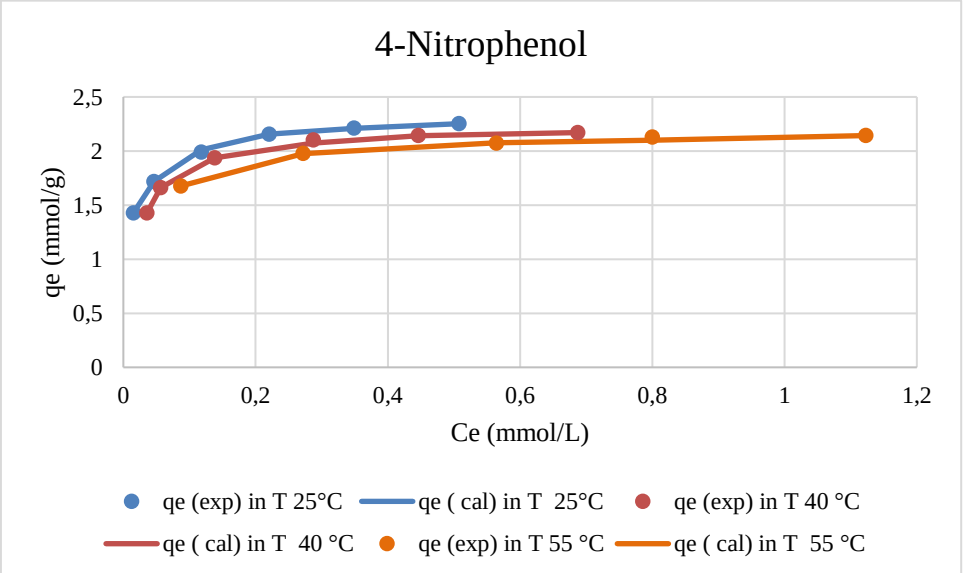


Figure III.B 9: Isotherme d'adsorption de 4-Nitrophenol sur FCA

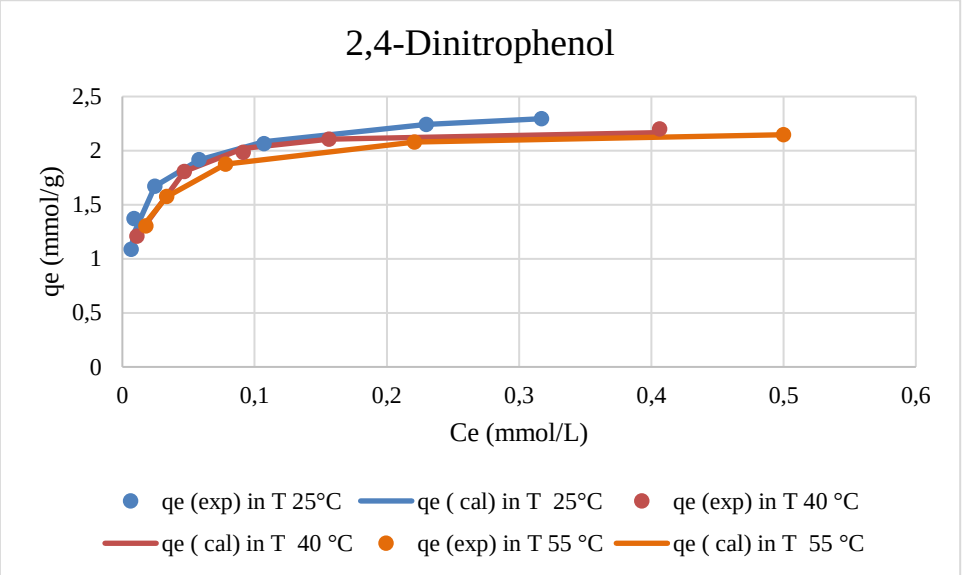


Figure III.B 14: Isotherme d'adsorption de 2,4-Dinitrophenol sur FCA

III.B.2.8 Comparaison de (R^2) entre les modèles de littérature et de SVM

Tableau III.B 8: Comparaison des (R^2)

Phénols	Température °C	(R^2) Langmuir	(R^2) Freundlich	(R^2) Redlich-Peterson	(R^2) SVMr
Phénol	25	0.975	0.976	0.999	0.998
	40	0.996	0.945	0.998	0.995
	55	0.985	0.929	0.992	0.997
2-CP	25	0.990	0.860	0.993	0.996
	40	0.977	0.861	0.992	0.991
	55	0.971	0.865	0.993	0.990
4-CP	25	0.960	0.944	0.989	0.994
	40	0.958	0.972	0.996	0.998
	55	0.949	0.976	0.998	0.999
DCP	25	0.952	0.943	0.984	1.000
	40	0.941	0.957	0.993	0.997
	55	0.941	0.973	0.997	0.998
TCP	25	0.982	0.879	0.986	1.000
	40	0.978	0.925	0.999	1.000
	55	0.977	0.931	0.999	1.000
4-NP	25	0.956	0.946	0.987	0.999
	40	0.997	0.913	0.999	0.999
	55	0.978	0.938	0.998	0.996
DNP	25	0.973	0.943	0.993	0.991
	40	0.980	0.877	0.998	0.996
	55	0.985	0.886	0.993	0.999

III.B.2.9 Conclusion

Dans cette étude, un modèle de SVM était utilisé pour regrouper tous les cinétiques dans un seul modèle et prédire la quantité adsorbé qe. Sur la base de données d'étude de Qing-Song Liu, Tong Zheng, Peng Wang (2009), Les données sont utilisées pour la formation (training) et la validation, respectivement, dans les prévisions quantité adsorbé (qe). Les résultats indiquent que le modèle de SVM peut donner une bonne performance de prévision. Cela démontre sa capacité et ses avantages par rapport à d'autres méthodes de modélisation.

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude qui rentre dans le cadre de la dépollution des eaux a eu pour objectif de préparer un bio-adsorbant avec des propriétés intéressantes à moindre coût pour une applicabilité industrielle, à partir des déchets végétaux. A cet effet, nous avons valorisé la courge de luffa, la coquille d'amande et les fruits du cupressus (cyprès) en adsorbant un polluant organique, Et afin de démontrer l'efficacité de nos produits, nous avons comparé nos résultats avec d'autres recherches, la partie expérimentale a été mené dans le complexe de SAIDAL site de Médéa.

Cette étude est réalisée en quatre parties :

La première partie : préparation des bio-adsorbants tel que le luffa, la coquille d'amande et les cyprès activé par micro – onde et étuve sous vide, Dans le but de déterminer le plus efficace, nous avons étudié la capacité d'adsorption du méthyle parabène par les bio matériaux déjà préparés. Les résultats de la comparaison montrent que la meilleure capacité d'adsorption du Méthyle Parabène de 38,168 mg/g est obtenue par le Cupressus séché par micro – onde.

La deuxième partie : le meilleur biomatériaux (Cupressus séché par micro – onde) a été modifié chimiquement par six méthodes différentes, L'effets de ces modifications ont une influence positive sur la capacité d'adsorption du **Bleu de Méthylène** et le taux d'élimination de la sixième modification en utilisant des agents actifs H_2SO_4 et $ZnCl_3$ avec des particules de taille < 350 µm, atteint un rendement maximum de 92,75%.

La troisième partie : nous avons étudié les effets de quelque paramètres opératoires tel que le pH et la concentration initiale sur la capacité adsorbée à l'équilibre (qe) et sur le temps final, l'ensemble des résultats obtenus à une vitesse d'agitation de 200 tr/min et à une température ambiante de 25 °C, montrent que, La valeur maximale de la quantité adsorbée à l'équilibre est de 62.9 mg/g, donnée à une concentration de 0.01 et pH = 6 mais elle a pris plus de temps qui a laissé le pH favorisé est égale à 9 ,nous avons constaté aussi une importante amélioration sur la capacité adsorbée à l'équilibre et sur le temps final.

Quatrième partie : son objectif est de construire un modèle mathématique basé sur l'intelligence artificielle par les machines à vecteur de support (DA_SVM) pour prédire la quantité adsorbée à l'équilibre de certains phénols tel que (phénol, 2-chlorophénol, 4-chlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol, 4-nitrophénol et 2,4-dinitrophénol) par les fibres de charbon actif, cette modélisation des données nécessite une optimisation des paramètres et un traitement des données. Le meilleur model avec la fonction de noyau gaussien donne une prédiction meilleure avec un coefficient de détermination R^2=0,997 et une racine de l'erreur quadratique moyenne RMSE = 0,027 (mmol / L).

Afin de proposer un mécanisme en guise de perspectives il serait intéressant de compléter l'étude avec des caractérisations plus approfondies :

-Utilisation de ces bio-adsorbants pour l'adsorption d'autres polluants.

- Application aux effluents industriels.

- Analyses physico-chimique de surface plus approfondies tels que : la spectroscopie des photons électrons (XPS), la microscopie électronique (MEB) et la mesure de la surface spécifique (BET).

- L'étude économique de fabrication de ce bio-adsorbant.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

[1] S. ZGHEIB, “FLUX ET SOURCES DES POLLUANTS PRIORITAIRES DANS LES EAUX URBAINES EN LIEN AVEC L’USAGE DU TERRITOIRE,” 2009.

[2] C. VAGNER, “CARACTERISATION DE SURFACE D’ADSORBANTS CARBONES ET ETUDE DES EQUILIBRES ET CINETIQUES D’ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE,” 2013.

[3] W. Zegaoula and N. Khellaf, “Evaluation du degré de pollution des rejets liquides et atmosphériques du complexe fertial-Annaba (Algérie),” *LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828*, no. 18, 2014.

[4] A. R. GARCIA, “ETUDE DE LA CONGELATION COMME TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES EAUX : APPLICATIONS SPECIFIQUES,” 2004.

[5] M, E. Loubna, M, and E. Meriem, “Elimination de polluants d’origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d’olives. Adsorption seule et en mélange.,” 2018.

[6] H. W Wesley Eckenfelder, *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d’épuration, aspects économiques*. 1982.

[7] R. THOMAZEAU, *Station d‘épuration eaux potables - eaux usées, Précis théorique et technologique*. 1981.

[8] *Dégréement/Mémento technique de l‘eau*. 1978.

[9] J. C. F.BERNE, *Industrial water treatment*. 1995.

[10] S. Verlay, *Technologie des eaux résiduaires*. 1990.

[11] M. Miquel, *Les effets des métaux lourds sur l‘environnement et santé*. 2001.

[12] G. G. Claude, *L‘eau usage et polluants*. 1999.

[13] C. R, *La pollution des eaux*. 1977.

[14] M. J, *La pratique de l‘eau, le Moniteur*. 1994.

[15] F. Edeline, *La pollution des eaux*. 1993.

[16] *Encyclopedia of Industrial chemistry*. 1995.

[17] T. Deblonde, “évaluation des risques sanitaires de la consommation d’eaux potentiellement chargées en résidus de médicaments anticancéreux,” 2013.

[18] *Différents procédés pour limiter la pollution olfactive », Pollution atmosphérique*. 1998.

[19] I.-S. Djakaou, “Elimination de solutés organiques polluants d’effluents liquides par plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l’interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD.” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.

[20] H. Qiu, L. Lv, B. C. Pan, Q. J. Zhang, W. M. Zhang, and Q. X. Zhang, “Critical review in adsorption kinetic models,” *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, vol. 10, no. 5, pp. 716–724, 2009, doi: 10.1631/jzus.A0820524.

[21] I. B. KARIME, “Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique,” 2014.

[22] M. S. NOUACER, “Application des tiges de dattes dans l’adsorption de métaux toxiques de l’eau,” 2015.

[23] D. S. Ahmed, N. Bendjaballah-Lalaoui, A. Bouhanguel, and C. Cristofari, “Etude numérique du phénomène d’adsorption dans un climatiseur solaire.”

[24] D. R. Ortega, “Étude du traitement des siloxanes par adsorption sur matériaux poreux: Application au traitement des biogaz,” 2009.

[25] R. Bounif, “Conception d’une colonne à lit fixe au charbon actif granulé appliquée à l’étude dynamique de l’adsorption de bleu de méthylène.” université de bouira, 2017.

[26] M. B. Nabila, “Contribution au traitement des effluents pharmaceutiques par adsorption

sur Loofah Cylindrica," 2013.
[27] "https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html." [Online]. Available: https://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_IsothermeAdsorption.html.
[28] O. Nassira, "Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites," 2012.
[29] N. Ayawei, N. Ebelegi, and D. Wankasi, "Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms," 2017, doi: 10.1155/2017/3039817.
[30] A. M. et S. V. PS Kumara, S. Ramalingamb, SD Kiruphac, "Comportement d'adsorption du nickel (II) sur la noix de cajou," *J. génie Chim.*, 2010.
[31] K. P. et M. V. K. Vijayaraghavan, TVN Padmesh, "Biosorption of nickel (II) ions on Sargassum wightii: application of two-parameter and three-parameter isother models,»," *J. Hazard. Mater.* , 2006.
[32] R. A. et T. S. A. Achmad, J. Kassim, TK Suan, "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of direct dye on a novel green adsorbent develop from Uncaria gambir extract," *», J. Phys. Sci.*, 2012.
[33] M. H. et M. S. A. G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasseri, "Isothermes optimaux de la sorption des colorants par charbon actif: capacité théorique fractionnaire et analyse des erreurs," *Chem. Eng. J.*, 2014.
[34] S. A.-J. et M. Latif, "Evaluation of Equilibrium isotherms models for the adsorption of Cu and Ni from eauxwater on Benronite clay," *Mater. Technol.*, 2013.
[35] G. P. Jr, "Équation isotherme optimale et interprétation thermodynamique pour les isothermes aqueux d'adsorption de 1,1,2-trichloroéthène sur trois adsorbants», Adsorption," 1995.
[36] N. Bouziane, "Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sue la bentonite et le charbon actif en poudre," univérsité de constantine, 2007.
[37] E. Koller, *Aide-mémoire - Génie chimique*. 2005.
[38] Bayer, *Echangeurs d'ions, résines absorbantes et catalyseurs destinés au traitement de l'eau et de solutions diverses, à l'épuration d'eaux résiduaires et à la chimie*. 1992.
[39] S. Joesten, *Joesten, 1974 – Schuster, 1976.* .
[40] "forces inter solvants." [Online]. Available: https://www.studocu.com/fr/document/universite-de-montpellier/chimie-generale/resumes/s14-forces-inter-solvants/4013663/view.
[41] B. Nadia, "Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac," 2014.
[42] B. Hafida, "Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants," 2008.
[43] T. Farida, "Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales," 2007.
[44] Y. Nouara, "Étude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif."
[45] N. Sedira, "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes," 2013.
[46] T.-C. et Al, "No," 2003.
[47] I. O. H. Abdellah, "Modélisation neuronale et empirique de l'adsorption d'un système multi composants," 2017.
[48] M. Li, "Sequence and text classification: features and classifiers." University of East Anglia, 2006.
[49] P. Mahé, "Rapport de stage Noyaux pour graphes et Support Vector Machines pour le criblage virtuel de molécules," 2003.
[50] Y. Gherghout and L. Souici-Meslati, "Reconnaissance de caractères arabes manuscrits par les séparateurs à vastes marges (svm)," in *Proceedings of the International*

Conference on Applied Informatics (ICAI), Bordj Bou Arreridg-Algeria, 2009, vol. 3, pp. 220–223.
[51] V. Vapnik and V. Vapnik, "Statistical learning theory Wiley," *New York*, pp. 156–160, 1998.
[52] V. Vapnik, *The nature of statistical learning theory*. Springer science & business media, 2000.
[53] A. V. Vapnik, *The nature of statistical learning theory*. New York: Springer-Verlag, 1995.
[54] M. Hasan and F. Boris, "Svm: Machines à vecteurs de support ou séparateurs à vastes marges," *Rapp. Tech. Versailles St Quentin, Fr. Cité*, p. 64, 2006.
[55] A. Cornuéjols, "Une nouvelle méthode d'apprentissage: Les SVM. Séparateurs à vaste marge," *Bull. l'AFIA*, vol. 51, pp. 14–23, 2002.
[56] L. H. Hamel, *Knowledge discovery with support vector machines*, vol. 3. John Wiley & Sons, 2011.
[57] A. Farag and R. M. Mohamed, "Regression using support vector machines: basic foundations," 2004.
[58] D. Basak, S. Pal, and D. C. Patranabis, "Support vector regression," *Neural Inf. Process. Rev.*, vol. 11, no. 10, pp. 203–224, 2007.
[59] B. A. Murtagh and M. A. Saunders, "Large-scale linearly constrained optimization," *Math. Program.*, vol. 14, no. 1, pp. 41–72, 1978.
[60] R. J. Vanderbei, "LOQO: An interior point code for quadratic programming," *Optim. methods Softw.*, vol. 11, no. 1–4, pp. 451–484, 1999.
[61] E. Osuna, R. Freund, and F. Girosi, "An improved training algorithm for support vector machines," in *Neural networks for signal processing VII. Proceedings of the 1997 IEEE signal processing society workshop*, 1997, pp. 276–285.
[62] B. Schölkopf, A. J. Smola, and F. Bach, *Learning with kernels: support vector machines, regularization, optimization, and beyond*. MIT press, 2002.
[63] N. Cristianini and J. Shawe-Taylor, *An introduction to support vector machines and other kernel-based learning methods*. Cambridge university press, 2000.
[64] J. Platt, "Sequential minimal optimization: A fast algorithm for training support vector machines," 1998.
[65] G. W. Flake and S. Lawrence, "Efficient SVM regression training with SMO," in *Machine Learning*, 2000.
[66] F. Schwenker, "Solving multi-class pattern recognition problems with tree-structured support vector machines," in *Joint Pattern Recognition Symposium*, 2001, pp. 283–290.
[67] C.-C. Chang and C.-J. Lin, "LIBSVM: A library for support vector machines," *ACM Trans. Intell. Syst. Technol.*, vol. 2, no. 3, p. 27, 2011.
[68] L. J. Cao *et al.*, "Parallel sequential minimal optimization for the training of support vector machines," *IEEE Trans. Neural Networks*, vol. 17, no. 4, pp. 1039–1049, 2006.
[69] K. J. Hoff, M. Tech, T. Lingner, R. Daniel, B. Morgenstern, and P. Meinicke, "Gene prediction in metagenomic fragments: a large scale machine learning approach," *BMC Bioinformatics*, vol. 9, no. 1, p. 217, 2008.
[70] G. Beni and J. Wang, "Swarm Intelligence in Cellular Robotic Systems," in *Robots and Biological Systems: Towards a New Bionics?*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993, pp. 703–712.
[71] E. Bonabeau, M. Dorigo, and G. Theraulaz, *Swarm intelligence : from natural to artificial isystems*. new york: Oxford University Press, 1999.
[72] A. Tharwat, T. Gabel, and A. E. Hassanien, "Classification of Toxicity Effects of Biotransformed Hepatic Drugs Using Optimized Support Vector Machine," vol. 639, 2018, doi: 10.1007/978-3-319-64861-3.
[73] S. Mirjalili, "Dragonfly algorithm: a new meta-heuristic optimization technique for solving single-objective, discrete, and multi-objective problems," *Neural Comput. Appl.*,

vol. 27, no. 4, pp. 1053–1073, 2016, doi: 10.1007/s00521-015-1920-1.
[74] weyman Phil, “a fait découvrir son savoir-faire,” *ouest-france*, 2015.
[75] I. E. Fernandez, “Etude de la carbonisation et l’activation de précurseursvégétaux durs et mous,” GRANADA, 2002.
[76] “Methylparaben, CID=7456,” *National Center for Biotechnology Information. PubChem Database*. [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov.
[77] C. Wu and J. W. McGinity, “Influence of methylparaben as a solid-state plasticizer on the physicochemical properties of Eudragit RS PO hot-melt extrudates.,” *Eur. J. Pharm. Biopharm. Off. J. Arbeitsgemeinschaft fur Pharm. Verfahrenstechnik e.V*, vol. 56, no. 1, pp. 95–100, Jul. 2003, doi: 10.1016/s0939-6411(03)00035-3.
[78] M. M.A, “adsorption d’un colorant basique (bleu de méthylène) sur différents adsorbants (charbon actif en poudre, charbon en grain et la bitonite),” 2014.
[79] M. P. E. P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, “Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution.,” 2006.
[80] J. J. Lefrère, *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*, Jhon Libbe. 2000.
[81] V. D. P. Barriot, *Intoxications aigues en réanimation*. 1999.
[82] K. Gobi, M. D. Mashitah, and V. M. Vadivelu, “Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 171, no. 3, pp. 1246–1252, 2011.
[83] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 177, no. 1–3, pp. 70–80, May 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.047.
[84] L. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, and B. Azahari, “Adsorption Studies of Methylene Blue and Malachite Green From Aqueous Solutions by Pretreated Lignocellulosic Materials,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 48, Jun. 2013, doi: 10.1080/01496395.2012.756912.
[85] M. T. Uddin, M. A. Islam, S. Mahmud, and M. Rukanuzzaman, “Adsorptive removal of methylene blue by tea waste.,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 1, pp. 53–60, May 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.07.131.
[86] J. I. H. M.S.U.Rahman, “biosorption of methylene blue from aqueus solution by typha angustata phytomass Int.,” 2012.
[87] N. Alaounia, “Dégradation photocatalytique de polluants organique «Méthyle orange. Pentachlorophénol et Acide benzoïque» en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel,” 2009.
[88] “Les valeurs limites des rejets de l’industrie textile,” *J. Algérien Off.*, 2006.
[89] A. O. Abitogun, A. S.; Ashogbon, “Nutritional Assessment and Chemical Composition of Raw and Defatted Luffa cylindricaSeed Flour,” 2010.
[90] F. A. S. Dairo, P. A. Aye, and T. A. Oluwasola, “Some functional properties of loofah gourd (Luffa cylindrica L., MJ Roem) seed,” *J. food Agric. Environ.*, vol. 5, no. 1, p. 97, 2007.
[91] D. Charpin, M. Calleja, C. Pichot, V. Penel, B. Hugues, and P. Poncet, “Allergie au pollen de cyprès,” *Rev. Mal. Respir.*, vol. 30, no. 10, pp. 868–878, 2013.
[92] GHARBI.Z, “Cupressus sempervirens L. in «A guide to medicinal plants in north Algeria»,” 2005.
[93] R. C, “Le Cupressus sempervirens et approche du concept du pollinier sentielle,” 2010.
[94] N. M, “Contribution à l’étude du dépérissement du cyprès vert (Cupressus sempervirens L.) dans les monts de Tararas occidentaux (wilaya de Tlemcen).”
[95] A. L. Tapondjou, C. Adler, D. A. Fontem, H. Bouda, and C. H. Reichmuth, “Bioactivities of cymol and essential oils of Cupressus sempervirens and Eucalyptus saligna against Sitophilus zeamais Motschulsky and Tribolium confusum du Val,” *J. Stored Prod. Res.*, vol. 41, no. 1, pp. 91–102, 2005.

[96] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam, “Third Order Optical Nonlinearities and Spectral Characteristics of Methylene Blue.,” *J. Quantum Inf. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 69–72, 2011.
[97] T. Suzuki, Y. Watanabe, G. Ozawa, and S. Ikeda, “Removal of soluble organics and manganese by a hybrid MF hollow fiber membrane system,” *Desalination*, vol. 117, no. 1–3, pp. 119–129, 1998.
[98] V. B. S.L. di Vittorio, M.S. Dresselhaus, M. Endo, J.P. Issi, L. Piraux, *The transportproperties of activated carbon fibers.* 1991.
[99] Q.-S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J.-P. Jiang, and N. Li, “Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers,” *Chem. Eng. J.*, vol. 157, no. 2–3, pp. 348–356, 2010.